

C.N.R.S

N°

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Mme N. LEGAY-SOMMAIRE

Sujet de la Thèse : Etude de la vibroluminescence du système $N_2^+ - CO$

soutenue le 28 Avril 1970

devant la Commission d'Examen

MM. R. LENNUIER

Président

R. LEFEBVRE

S. LEACH

Examineurs

C.B. MOORE

C.N.R.S

N°

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Mme N. LEGAY-SOMMAIRE

Sujet de la Thèse : Etude de la vibroluminescence du système $N_2^+ - CO$

soutenue le 28 Avril 1970

devant la Commission d'Examen

MM. R. LENNUIER

Président

R. LEFEBVRE

S. LEACH

Examineurs

C.B. MOORE



A François ,

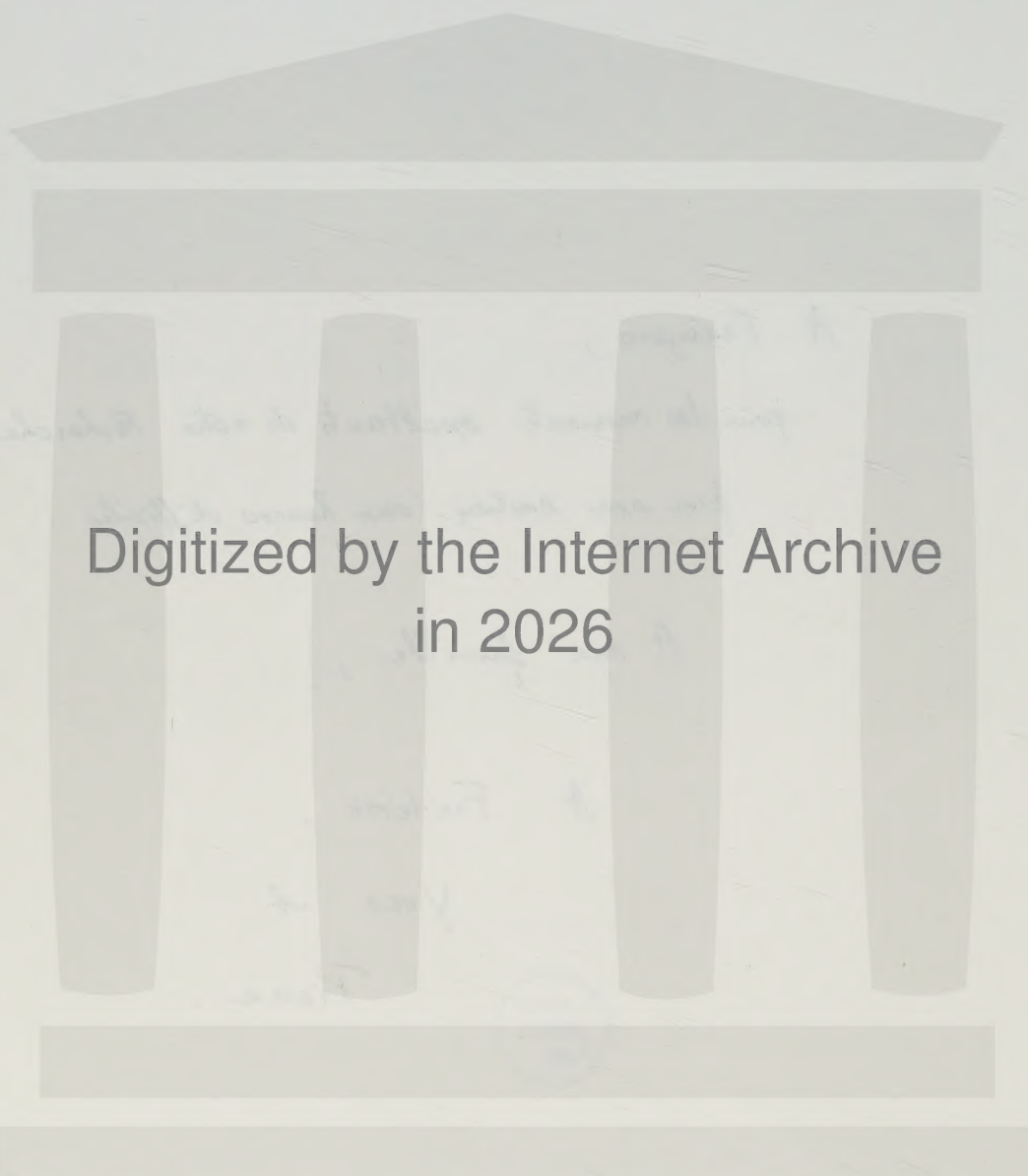
pour les moments exaltants de notre Recherche ,
pour son soutien aux heures difficiles .

A ma famille ,

A Frédéric ,

Yves et

Pierre .



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551504_0014

INTRODUCTION :

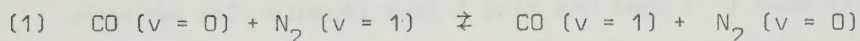
Les principales méthodes utilisées jusqu'en 1963 pour étudier la relaxation vibrationnelle des molécules étaient les méthodes de dispersion des ultrasons et d'ondes de chocs, décrites dans les ouvrages de Cottrell et Mc. Coubrey (¹⁵) et de Herzfeld et Litovitz (³⁴). Des méthodes optico-acoustiques ont également été utilisées, elles sont décrites par Cottrell et Mc. Coubrey (¹⁵) et par Read (⁸⁰) dans une mise à jour récente. Ces méthodes permettent de mesurer les temps de relaxation vibration-translation (V-T). Les méthodes optico-acoustiques permettent par excitation infrarouge des vibrations des molécules de créer des ondes acoustiques et d'atteindre les temps de relaxation τ_{V-T} par l'étude du transfert de l'énergie de vibration à la translation ; avec une telle méthode Ferguson et Read (²²) ont montré en 1965 que le temps de relaxation de CO était supérieur à 0,8 s à 1 atmosphère.

Il faut noter que dès 1962 Callear (¹²) étudiant la relaxation vibrationnelle (V-T) de NO dans l'état électronique fondamental $X^2\Pi$ ($v = 1$),* avait suggéré la possibilité d'un transfert vibrationnel entre NO et CO pour expliquer les résultats qu'il obtenait dans l'étude du déclin de la fluorescence de NO en présence de CO.

Les méthodes d'ondes de chocs permettent de mesurer également les temps de relaxation τ_{V-T} mais, au contraire des méthodes optico-acoustiques, dans un tube de choc, les molécules sont portées à des températures de trans-

* NO était excité par photolyse éclair dans le 1er état électronique $^2\Sigma(v=0,1,2)$ et désexcité électroniquement par collisions.

lation élevées (en général supérieures à 1000 °K) et on étudie comment cette énergie de translation passe à la vibration (T → V) . Par une telle méthode et en observant l'émission infrarouge derrière l'onde de choc, Hooker et Millikan (³⁸) ont déterminé le temps de relaxation T → V de CO pur et en mélange avec Ar, N₂ et H₂ ; ils ont montré qu'à 2000 °K $\tau_{\text{CO-CO}} = 60 \text{ } \mu\text{s}$ et $\tau_{\text{CO-N}_2} = 640 \text{ } \mu\text{s}$ à 1 atmosphère. La différence observée entre $\tau_{\text{CO-CO}}$ et $\tau_{\text{CO-N}_2}$ ne pouvait être expliquée par les théories existantes bien que ces auteurs aient considéré le processus d'échange vibration-vibration (V-V) :

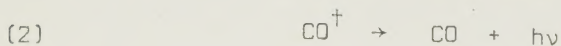


et utilisé les résultats des théories de Schwartz Slawsky et Herzfeld (S S H) (⁸⁷) . Leurs expériences montraient cependant que l'échange de quanta de vibration entre CO et N₂ était un processus plus rapide que la désexcitation V-T de CO ou N₂ . Elles montraient également que les échanges à un quantum étaient beaucoup plus fréquents que ceux à plusieurs quanta, conformément à la théorie de Landau et Teller (⁵⁰) .

En cette même année 1963 alors que Millikan (⁶⁰) mettait en évidence la fluorescence vibrationnelle de CO dont il excitait directement la vibration fondamentale par absorption infrarouge, F. Legay et Coll. (⁵¹) (⁵²) mettaient en évidence l'existence d'un transfert (V-V) direct d'énergie de vibration entre l'azote activé d'une part et les molécules CO₂, N₂O et CO d'autre part.

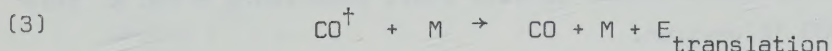
Dans les expériences de Millikan (⁶⁰) 2 processus doivent être considérés :

a) la désexcitation radiative :



($\dagger$ signifie vibrationnellement excité dans l'état électronique fondamental)

b) la désexcitation due à l'échange V-T par collisions :



comme des expériences d'ondes de chocs (³⁸) avaient montré que le processus décrit par la relation (3) était lent, Millikan (⁶⁰) excitait CO par le processus inverse de celui décrit par la relation (2) et faisant absorber à cette molécule un rayonnement infrarouge à la fréquence 2143 cm^{-1} de la vibration $1 \rightarrow 0$, il observait ensuite l'émission de CO par désexcitation radiative (2) et mettait en évidence une température de vibration de 993°K alors que la température de rotation était de 286°K .

Dans les expériences de F. Legay et Coll. (⁵¹) (⁵²) le processus d'excitation vibrationnelle était tout autre : l'azote était excité vibrationnellement par décharge haute fréquence et on y ajoutait des gaz non excités CO_2 , N_2O ou CO possédant une fréquence de vibration voisine de celle de l'azote, ces gaz, empruntant l'énergie de vibration de l'azote pour une réaction du type (1), retombaient ensuite dans l'état fondamental et on observait leur émission infrarouge (2). L'étude du transfert N_2 -CO se révélait particulièrement intéressante, le spectre d'émission de CO étant bien résolu on pouvait espérer en tirer des informations sur le mécanisme du transfert vibrationnel. Une première étude à résolution moyenne (⁵⁷) permettait d'établir que CO était excité par transfert d'énergie de vibration de l'azote ; sous une pression de quelques torr, on trouvait une température de vibration de l'ordre de 4000°K , la température de rotation, en équilibre avec la translation était de 400°K .

Une étude cinétique de l'énergie vibrationnelle globale transférée de N_2^+ à CO_2 , N_2O et CO a été faite (¹) (⁵⁴) elle a permis de déterminer l'ordre de grandeur de quelques constantes de réactions intervenant dans le transfert N_2^+ -CO, mais la constante de transfert n'a pas pu être déterminée,

les expériences ayant cependant montré qu'elle était supérieure à $700 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ à la température de $400 \text{ }^\circ\text{K}$ environ.

On voit donc que jusqu'en 1963 il n'existait pas de données expérimentales quantitatives et peu de données qualitatives sur les transferts vibration-vibration. Par contre le transfert V-V était déjà étudié du point de vue théorique ⁽¹⁵⁾ ⁽³⁴⁾ mais ces études étaient toutes basées sur l'échange de quanta vibrationnels entre oscillateurs harmoniques et l'hypothèse fondamentale était celle de Landau et Teller ⁽⁵⁰⁾ de transfert V-V par échange d'un seul quantum à la fois ($\Delta v = \pm 1$).

D'autres expérimentateurs s'intéressent à ces phénomènes de transfert vibrationnels : en 1965 Joeckle et Peyron ⁽⁴⁴⁾ par une étude à faible résolution de la vibroluminescence de CO, et en utilisant des parcours très longs dans le gaz, observaient des transitions jusqu'à $v' = 29 \rightarrow v = 27$ et estimaient que la température vibrationnelle de CO était égale à $7000 \text{ }^\circ\text{K}$. Cependant ils ne tenaient pas compte de l'absorption par la vapeur d'eau atmosphérique et de l'auto-absorption sur les transitions à v faibles, qui devait être importante si on en juge par la longueur du parcours dans le gaz (500 mm).

L'hypothèse de transfert vibrationnel quasi résonant que nous avions faite en 1963 était confirmée en 1965 par les expériences de Milne, Steinberg et Broida ⁽⁶³⁾ sur la vibroluminescence de CO_2 et N_2O . Kennealy, Stair et Bruce ⁽⁴⁶⁾ étudièrent aussi la vibroluminescence du système N_2 -CO dans la région de la bande harmonique, à basse résolution, ils montrèrent qu'à pression constante d'azote la température vibrationnelle de CO était d'autant plus forte que la pression de CO était plus faible.

Malgré ces études, certains faits demeuraient inexpliqués, notamment :

a) la présence de molécules excitées jusqu'à $v = 28$ en quantité appréciable était difficile à comprendre dans l'hypothèse d'un équilibre de Boltzmann,

b) en 1965 on faisait fonctionner ⁽⁵⁸⁾ un laser à CO, sans refroidissement ce qui avec un équilibre de Boltzmann à 4000 ou 7000 °K était inexplicable, les calculs préliminaires avaient montré que le laser à CO ne pourrait fonctionner qu'en abaissant considérablement la température de translation ⁽⁵³⁾ .

Ces incertitudes sur la façon dont s'effectue le transfert vibrationnel entre N₂ excité et CO nous ont conduit à en reprendre l'étude en 1966 quand nous avons retrouvé des conditions de travail normales, c'est à dire essentiellement un spectrographe à haute résolution et un laboratoire où effectuer nos recherches.

Hurle, Russo et Hall ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁴¹⁾ ⁽⁸²⁾ ont étudié, par la méthode du renversement des raies du sodium, la relaxation vibrationnelle de l'azote et de CO dans une tuyère ("nozzle") permettant l'expansion supersonique des gaz à l'extrémité d'un tube de choc ; pour CO, Russo ⁽⁸²⁾ a étudié simultanément l'émission infrarouge . Dès 1964 ces auteurs ont mis en doute la validité de l'application des hypothèses de Landau et Teller à de telles expériences, où règnent des conditions de fort déséquilibre entre vibration et translation, ces hypothèses ne permettant pas d'expliquer leurs résultats expérimentaux . (Les probabilités de désexcitation par transfert V-T étaient beaucoup plus grandes que celles obtenues par les mesures classiques de relaxation vibrationnelle par tubes de chocs)*. Ces expériences incitèrent certains théoriciens ⁽⁹⁷⁾ ⁽²³⁾ ⁽⁸⁾ à s'intéresser aux transferts vibrationnels entre oscillateurs anharmoniques. Ils montrèrent que le transfert V-V pouvait être facilité par l'anharmonicité et que les quasi équilibres obtenus n'étaient pas Boltzmannien . Russo ⁽⁸²⁾ en 1967 observait que les températures vibrationnelles de CO dans la tuyère étaient plus fortes quand elles étaient calculées à partir des mesures par renversement des raies du sodium (le transfert: énergie de vibration de CO → énergie électronique de Na ne fait intervenir que les molécules de CO dans les états $v \geq 8$) que quand elles étaient déterminées à partir de l'émission infrarouge de CO ; et, il en déduisait que le surpeuplement des états élevés de CO, dû au quasi équilibre non

*

Certains auteurs ⁽⁹²⁾ mettent en doute, sinon l'existence, du moins l'importance du phénomène qu'ils attribuent principalement à des impuretés.

Boltzmannien étudié par Treanor et Coll. (⁹⁷), pouvait rendre compte, pour au moins 50 %, de cet effet.

Jusqu'à présent seules les expériences de vibroluminescence semblent pouvoir être confrontées, en ce qui concerne l'étude directe du transfert vibration-vibration, à la théorie de Treanor, Rich et Rehm (⁹⁷) de Fisher et Kummler (²³) et de Bray (⁸), c'est ce que nous avons tenté de faire .

Pendant les cinq dernières années, d'autres expériences ont conduit à la mesure des temps de relaxation V-V . Taylor, Camac et Feinberg (⁹³) ont, par des mesures d'émission infrarouge derrière une onde de choc, étudié entre 800 °K et 3250 °K les transferts T-V et V-V dans les mélanges : NO-CO, NO-N₂, CO₂-N₂ ; ils ont remarqué que de faibles concentrations de NO ou CO₂ réduisent le temps de relaxation de CO ou N₂, et suggéré que la relaxation de CO dans un mélange CO-NO est dominée par le processus d'échange V-V . Les probabilités d'échanges lues sur leur courbe (Fig. 12 (⁹³)) * sont $Q_{10(\text{CO})}^{01(\text{NO})} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ à 1000 °K et $Q_{10(\text{N}_2)}^{01(\text{NO})} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ à 1500 °K . La dépendance en température suit assez bien la théorie de S.S.H. (⁸⁷) et les courbes théoriques passent également par les points déterminés à température ordinaire par Basco, Callear et Norrish (³) dans des expériences de photolyse éclair. Taylor et Bitterman (⁹⁴) ont étudié entre 450 °K et 2600 °K par la même méthode (ondes de chocs) le transfert V-V sur le mélange CO₂-N₂ où la résonance vibrationnelle est parfaite ($\nu_{\text{CO}_2(00^0_1)} = 2349 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{N}_2} = 2331 \text{ cm}^{-1}$). Ils ont montré qu'au dessous de 1000 °K interviennent, ce qui n'est pas inclu dans la théorie de S S H , les forces intermoléculaires à long rayon d'action entre le moment quadrupolaire de N₂ et le moment dipolaire de CO₂, et, qu'à ces températures la probabilité de transfert résonant est inversement proportionnelle à la température contrairement à ce qui se passe à haute température.

* Notons que White (¹⁰¹) signale une erreur sur les courbes " $P(\frac{10}{\text{N}_2}, \frac{0}{\text{O}_2})$ " données sur cette figure et tirées de l'article (¹⁰²): il faut diviser les ordonnées des points de ces courbes par un facteur 2,6 ; c'est à dire translater les courbes vers le bas de 6,3 mm environ.

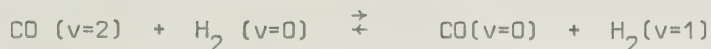
Roach et Smith (⁸¹) ont mis en évidence le même effet pour l'échange V-V dans le mélange N_2-N_2O . Ces effets sont expliqués par Sharma et Brau (⁸⁸). Malheureusement ces auteurs n'ont pas encore étudié le transfert $CO-N_2$ ce qui nous aurait permis des comparaisons intéressantes avec nos résultats.

D'autre part, toujours par ondes de choc, Sato, Tsuchiya et Kuratani (⁸³) ont montré, comme les auteurs précédents, que la relaxation d'un mélange s'effectue en 2 étapes : d'abord les 2 espèces du mélange relaxent chacune avec son τ_{V-T} et ensuite le taux de relaxation de l'espèce qui relaxe le plus vite décroît, celui de l'autre espèce croît et les 2 espèces tendent alors à relaxer à la même vitesse. Les auteurs ont étudié les mélanges $CO-CO$, $CO-N_2$, $CO-O_2$, $CO-D_2$ et $CO-H_2$; seul le dernier mélange ne s'interprète pas à l'aide de la théorie de S S H (⁸⁷) (³³) (³⁴) peut être à cause de transitions à 2 quanta *. Ils arrivent à déduire de leurs expériences le temps de relaxation V-V de $CO-N_2$ dilué dans l'argon (réaction inverse de (1)) :

$\tau_{CO-N_2} = 0,8 \text{ } \mu\text{s} \cdot \text{atm.}$ soit $P_{1-O(CO)}^{O-1(N_2)} = 4 \cdot 10^{-4}$ à 1733 °K, nous revien-
drons sur ces expériences.

Nous ne pouvons conclure sans citer les méthodes les plus nouvelles de mesure des temps de relaxation V-V, utilisant des lasers, bien que ces méthodes n'aient pas été appliquées à CO . Une cuve d'absorption, contenant le gaz à étudier, est placée à l'intérieur de la cavité d'un laser à CO_2 ; si ce gaz absorbe le rayonnement du laser, le laser y induit une fluorescence dont on peut mesurer le temps de relaxation en déclenchant le laser et en observant, à l'aide d'un oscillographe, le déclin de la fluorescence recueillie sur un détecteur rapide ; Hocker, Kovacs, Rhodes, Flynn et Javan (³⁷) ont les premiers, utilisé cette méthode en 1966 pour déterminer la constante de désexcitation du niveau v_3 de CO_2 : $385 \text{ s}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}$. Par une méthode similaire Yardley et Moore

*



ont étudié le transfert intramoléculaire d'énergie de vibration dans CO_2 en mélange avec des gaz rares ⁽¹⁰⁷⁾ et Moore, Wood, Hu et Yardley ⁽⁶⁷⁾ ont étudié de même le transfert $\text{CO}_2\text{-N}_2$ et la cinétique du laser à $\text{CO}_2\text{-N}_2$, ils ont déterminé la constante de transfert V-V de $\nu_3(\text{CO}_2)$ à $\nu(\text{N}_2)$: $Q = 1,9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ à température ordinaire. Ils ont aussi mis en évidence l'importance des forces intermoléculaires à long rayon d'action pour expliquer la dépendance en température de la probabilité de transfert qui, en dessous de 1000 °K, est contraire à celle donnée par la théorie de S S H . Des expériences semblables ont été effectuées par Yardley ⁽¹⁰⁵⁾ avec N_2O et un laser à $\text{N}_2\text{O-N}_2\text{-He}$, la constante de transfert de $\nu(\text{N}_2)$ à $\nu_3(\text{N}_2\text{O})$: $Q = 7700 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ a été déterminée ainsi que le temps de relaxation de N_2O en mélange avec différents gaz rares. Une excellente revue de ces méthodes a été faite par C.B. Moore ⁽⁶⁶⁾. Ce genre d'expérience n'a pas encore pu être réalisée avec le laser à CO car ce laser fonctionne sur les transitions élevées et il n'est pas possible qu'il induise une fluorescence dans du CO vibrationnellement froid.

Après cette introduction bibliographique nous rappellerons dans le chapitre I, A) les grandes lignes et les résultats des théories sur la relaxation des molécules, en nous limitant aux collisions atome-molécule diatomique et diatomique-diatomique. B) les résultats des calculs théoriques des éléments de matrice de vibration pour l'harmonique. Dans le chapitre II nous rappellerons très brièvement les propriétés essentielles, pour nous, de l'azote activé. Dans le chapitre III nous exposerons notre méthode expérimentale et l'appareillage utilisé. Dans le chapitre IV nous exposerons nos résultats A) dans la région de la bande fondamentale, B) dans la région de l'harmonique, et nous en discuterons. Dans le chapitre V nous concluerons en comparant avec les théories et expériences existantes.

C H A P I T R E I

A - RESULTATS THEORIQUES SUR LES THEORIES DES COLLISIONS :

Un grand nombre de théoriciens ont étudié le problème de la relaxation vibrationnelle . Quand 2 molécules entrent en collision, elles échangent de l'énergie ; plusieurs mécanismes sont possibles :

1°) une molécule peut perdre ou gagner un quantum de vibration l'ensemble des 2 molécules gagnant (ou perdant) de l'énergie cinétique, c'est l'échange V-T.

2°) les molécules peuvent échanger un quantum de vibration et si les 2 quanta ne sont pas égaux en énergie la différence d'énergie est emportée ou apportée par la translation(énergie cinétique), c'est l'échange V-V . Ces processus sont symbolisés sur la Figure 1.

Une bibliographie de tous les travaux existant sur cette question demanderait un ouvrage complet et l'essentiel semble être de ne citer que les principales revues effectuées par les auteurs ayant le plus travaillé dans ce domaine.

Les théoriciens peuvent envisager le problème des collisions de deux points de vue différents :

1°) du point de vue "microscopique" ils étudient les collisions de 2 particules étant donnée leur vitesse relative initiale et le potentiel intermoléculaire.

2°) du point de vue "statistique" ils étudient alors l'évolution d'un système d'oscillateurs.

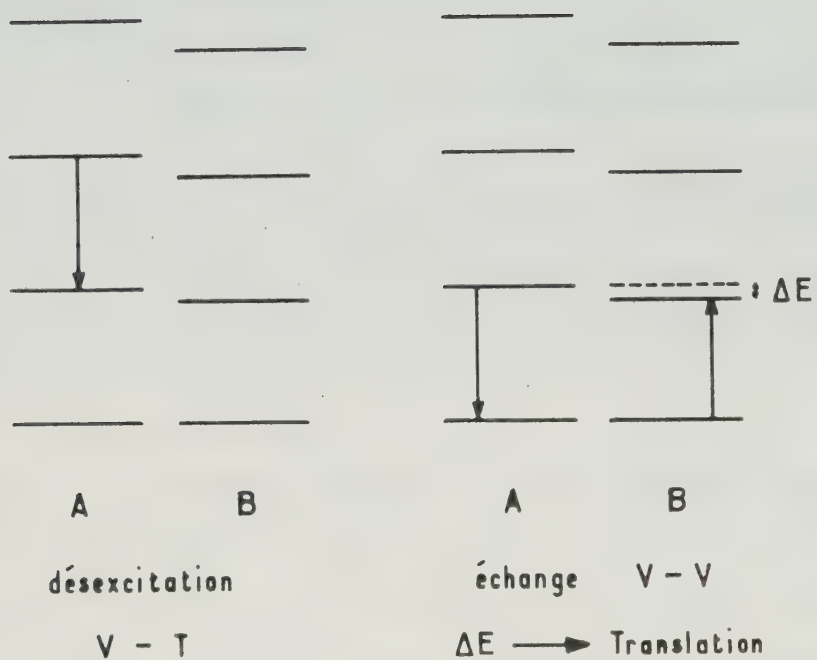


Figure. 1 - Schéma de principe du transfert d'énergie vibrationnelle par collisions entre deux molécules diatomiques A et B.

1°) Théories "microscopiques" :

=====

Pour calculer la probabilité de transition pendant une collision entre deux molécules (ou une molécule et un atome) il est nécessaire de connaître le potentiel intermoléculaire, les fonctions d'ondes vibrationnelles des molécules en collision et la fréquence des collisions.

Dès 1936 Landau et Teller (⁵⁰) ont étudié les collisions d'une molécule diatomique, considérée comme un oscillateur harmonique, avec un atome et ils ont montré que seules les forces "intermoléculaires" à court rayon d'action intervenaient dans les probabilités de transitions avec $\Delta v = \pm 1$, v désignant le nombre quantique de vibration, et ceci parce que les éléments de matrice de ces transitions sont de même forme que ceux des transitions radiatives.

Les principaux auteurs qui après Landau et Teller ont étudié les transferts non radiatifs sont Schwartz, Slawsky et Herzfeld (⁸⁷) (S S H), Herzfeld et Litovitz (³⁴), Cottrell et Mc. Coubrey (¹⁸) qui se sont principalement préoccupés des transferts T-V et des applications aux expériences sur les ultrasons et les ondes de chocs ; Hirschfelder, Curtiss et Bird (³⁵) essentiellement intéressés par les mesures thermodynamiques (viscosité, coefficient du viriel, diffusion), Takayanagi (⁹¹) qui a fait la revue la plus complète des travaux existant en 1963 et Rapp et ses collaborateurs, une revue des travaux de ces derniers est faite dans un récent article (⁷⁸).

Nous exposerons d'abord les résultats de la théorie de S S H (⁸⁷) revue par Herzfeld et Litovitz (³⁴) et Cottrell et Mc. Coubrey (¹⁵).

Equation de Schrödinger :

Considérons une molécule BC vibrante mais sans énergie de translation et une particule A qui vient frapper BC en B, la collision étant colinéaire (la direction de la translation de A est confondue avec l'axe interatomique B-C).

Soient m_A, m_B, m_C les masses de A, B, C respectivement ;

M_A, M_B, M_C les masses molaires correspondantes ;

$\tilde{m}_{BC}$ la masse réduite de la molécule BC : $\tilde{m}_{BC} = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C}$

$\tilde{M}_{BC}$ la masse réduite molaire correspondante.

$\tilde{m}_{A-BC}$ la masse réduite des 2 particules en collision

$$\tilde{m}_{A-BC} = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C}$$

$\tilde{M}_{A-BC}$ la masse réduite molaire correspondante

x la distance entre les centres de masse de A et BC

X la coordonnée de vibration de la molécule BC

ν la fréquence de vibration de BC en cm^{-1}

Si on considère BC comme un oscillateur harmonique l'hamiltonien de vibration de cette molécule s'écrit :

$$H^0 = \frac{h^2}{8\pi^2 \tilde{m}_{BC}} \frac{d^2}{dX^2} + 2\pi^2 \tilde{m}_{BC} \nu^2 X^2$$

et l'équation de Schrödinger totale s'écrit :

$$I.1. \quad \left[H^0 - \frac{h^2}{8\pi^2 \tilde{m}_{A-BC}} \cdot \frac{d^2}{dx^2} + H'(X, x) \right] \Psi(X, x) = W \Psi(X, x)$$

où $H'(X, x)$ est l'hamiltonien d'interaction.

Potentiel intermoléculaire :

Le premier problème à résoudre est le choix d'un potentiel intermoléculaire. Herzfeld (³⁴) donne l'état de la question en 1959. Plusieurs potentiels intermoléculaires peuvent être employés dont les principaux sont :

Le potentiel de Lennard-Jones,

Le potentiel exponentiel répulsif,

Le potentiel de Morse qui n'a pas été utilisé par Herzfeld.

Notons que la distance intermoléculaire sera notée x dans les problèmes à une dimension et r dans les problèmes à 3 dimensions. Ce qui suit s'applique aux problèmes à 1 ou 3 dimensions.

Il n'est pas possible de résoudre l'équation de Schrödinger avec un potentiel de Lennard-Jones :

$$I.2. \quad V = 4 \epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$$

ce potentiel à l'avantage d'avoir un terme attractif à court rayon d'action. Mais Jackson et Mott (⁴²) ont résolu l'équation de Schrödinger avec un potentiel exponentiel répulsif :

$$I.3. \quad U = U_0 e^{-\frac{r}{\ell}}$$

Herzfeld a montré qu'il était donc possible d'utiliser ce dernier potentiel, en déterminant ses paramètres par rapport à ceux du potentiel de Lennard-Jones qui sont bien connus par des mesures thermodynamiques (³⁵). ℓ est le rayon d'action des forces intermoléculaires il est de l'ordre de 0,2 Å.

En fait au lieu du potentiel I.3. Herzfeld utilise :

$$I.4. \quad H = H_0 e^{-\frac{r}{\ell}} - \epsilon$$

le terme $-\epsilon$ ajouté permet d'adapter ce potentiel de telle façon que quand $r \rightarrow +\infty$ le potentiel H tendent asymptotiquement vers le fond du puits du potentiel de Lennard-Jones.

Herzfeld envisage 2 façons simples de calculer les paramètres du potentiel I.3. en fonction de ceux connus de I.2. : méthode A c'est la méthode originale de S S H ⁽¹⁸⁾ . Au point d'approche minimum r_0 d'énergie

$$E = \frac{1}{2} m_{A-BC} v_0^2, \quad v_0 \text{ étant la vitesse relative initiale des 2 particules,}$$

on égalise les 2 potentiels V et U ainsi que leurs dérivés $\frac{dV}{dr}$ et $\frac{dU}{dr}$.

Dans la méthode B due à De Wette et Slawsky ⁽¹⁷⁾ on fait coïncider les potentiels V et U aux points r_c et r_0 .

Quand ils comparent la théorie à l'expérience Herzfeld et Litovitz trouvent que la méthode B donne des résultats légèrement meilleurs que ceux donnés par la méthode A . Au contraire, Millikan et White ⁽⁶²⁾ dans leur étude de la relaxation T-V de N_2 trouvent que l'accord de leurs expériences , avec la théorie de S S H, est bien meilleur, avec la méthode A qu'avec la méthode B.

Hamiltonien d'interaction :

L'Hamiltonien d'interaction $H'(X,x)$ peut s'écrire :

$$I.5. \quad H'(X, x) = H'_0 e^{-\frac{1}{\ell} \left(x - \frac{m_C}{m_B + m_C} X \right)}$$

S S H , Herzfeld et Litovitz, et Cottrell et Mc. Coubrey font l'hypothèse que l'amplitude de vibration est faible devant la distance intermoléculaire, ce qui permet de développer l'exponentielle et d'obtenir :

$$I.6. \quad H'(X, x) = H'(x) \left(1 + \frac{1}{\ell} \frac{m_C}{m_B + m_C} X + \dots \right)$$

avec

$$H'(x) = H'_0 e^{-\frac{x}{\ell}}$$

Herzfeld écrit l'équation I.6. de la façon équivalente suivante :

$$I.7. \quad H'(X, x) = H'(x) - \frac{m_C}{m_B + m_C} \frac{dH'}{dx} X$$

Dans l'équation I.6. (ou I.7), le premier terme $H'(x)$ ne donne pas lieu à un échange V-T car il ne dépend que de x (il ne sert que dans la méthode des ondes distordues pour déterminer la meilleure forme de la fonction d'onde). Herzfeld comme Cottrell, qui l'exprime différemment, utilise donc seulement le 2^{ème} terme, fonction à la fois de x et X , pour déterminer la probabilité d'échange V-T.

Remarque :

Dans l'expression de Cottrell (¹⁵) le terme $\frac{m_C}{m_B + m_C}$ est égal à 1, cela provient du fait que Cottrell confond l'amplitude de vibration de la molécule BC avec l'amplitude de vibration de l'atome B (*) ce qui n'est pas acceptable et son calcul donne, après symétrisation c'est à dire en supposant les collisions A-BC aussi fréquentes que les collisions A-CB, une probabilité

* Notons que cette erreur provient du fait que Cottrell transpose purement et simplement le calcul effectué par Jackson et Mott (⁴²) pour un atome lié à la surface d'un solide, ce cas est équivalent au cas où C serait immobile (ou très lourd) et où A ne rentrerait en collision qu'avec B, ce qui ne peut pas être le cas pour des collisions atome-molécule dans un gaz.

de transition 4 fois plus grande que celle obtenue par Herzfeld (*).

Nous avons jugé utile de faire cette remarque car à la suite de l'affirmation de Cottrell (p. 148) il est généralement admis que Herzfeld et Cottrell obtiennent les mêmes résultats.

Fonctions d'ondes :

La fonction d'onde $\Psi(x, X)$ peut être écrite sous forme d'un développement de produits des fonctions d'ondes de l'oscillateur harmonique non perturbé $\phi_n^{BC}(X)$ et de la fonction d'onde intermoléculaire, ne dépendant que de x : $\phi_n^A(x)$

$$I.8. \quad \Psi(x, X) = \sum_n \phi_n^{BC}(X) \phi_n^A(x)$$

L'onde incidente et les ondes réfléchies sans interaction, donc sans changement de la quantité de mouvement p_i , s'écrivent :

$$I.9. \quad \phi_i^A(x) = e^{-\frac{2\pi i}{h} p_i x} + A_i e^{\frac{2\pi i}{h} p_i x}$$

L'onde diffusée après interaction, c'est à dire échange $T \rightarrow V$, donc avec changement de quantité de mouvement s'écrit :

$$I.10. \quad \phi_n^A(x) = A_n e^{\frac{2\pi i}{h} p_n x}$$

La probabilité de transfert V-T par collision, de l'état initial i à l'état final n est :

$$I.11. \quad P_{in} = \frac{p_n}{p_i} |A_n|^2$$

* Cottrell p. 148 montre que, dans l'expression de la probabilité de transition, le coefficient de son exponentielle étant B , celui donné par Herzfeld est $\approx B \frac{\tilde{M}}{2\tilde{m}} \cdot \frac{\tilde{m}}{2\tilde{M}}$ et en déduit, de façon erronée, que ce rapport est égal à B au lieu de $B/4$

Résolution de l'équation I.1.

En remplaçant dans I.1. $\Psi(X, x)$ par son développement (I.7.), en notant que $W - W_n = \frac{p_n^2}{2 \tilde{m}_{A-BC}}$, en multipliant par $\phi_s^{BC}(X)$ et en intégrant sur X , on obtient :

$$I.12. \left(\frac{h^2}{8\pi^2 \tilde{m}_{A-BC}} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{p_s^2}{2 \tilde{m}_{A-BC}} - H'_{ss} \right) \phi_s^A(x) = \sum_{n \neq s} H'_{sn} \phi_n^A(x)$$

$$\text{où } H'_{sn} = \int \phi_s^{BC}(X) H'(X, x) \phi_n^{BC}(X) dX$$

Si on considère la transition $i \rightarrow n$, on fait $s = i$ dans l'équation I.12, à l'approximation d'ordre zéro on suppose les éléments non diagonaux de l'hamiltonien d'interaction H'_{ns} nuls et il vient :

$$\left(\frac{h^2}{8\pi^2 \tilde{m}_{A-BC}} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{p_i^2}{2 \tilde{m}_{A-BC}} - H'_{ii} \right) \phi_i^{A(0)} = 0$$

pour obtenir la solution d'ordre 1 on porte la solution d'ordre zéro dans le 2ème membre de I.12. et on obtient :

$$\left(\frac{h^2}{8\pi^2 \tilde{m}_{A-BC}} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{p_n^2}{2 \tilde{m}_{A-BC}} - H'_{nn} \right) \phi_n^{A(1)}(x) = H'_{in} \phi_i^{A(0)}(x) \text{ pour } n \neq i$$

On sépare ensuite les éléments de matrice de l'interaction en 2 facteurs, l'un ne dépendant que de la distance intermoléculaire x , l'autre dépendant seulement de la coordonnée de vibration X , ceci n'est licite que si $\ell \gg X$, il vient alors :

$$H'^{tr}(x) = H'_0 e^{-\frac{x}{\ell}} \text{ pour la translation seule,}$$

$$\text{et } H'^{vib}_{in} = \frac{1}{\ell} \frac{m_C}{m_B + m_C} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^{BC} X \phi_n^{BC} dX \text{ pour l'élément de}$$

matrice de la vibration.

Si on considère la transition $i = 0$, $n = 1$

$$I.14 \quad H_{01}^{vib} = \frac{1}{l} \frac{m_C}{m_B + m_C} \left(\frac{h}{8\pi^2 \tilde{m}_{BC} c v} \right)^{1/2}$$

où v est la fréquence de la transition $1 \rightarrow 0$ en cm^{-1} .

Jackson et Mott (42) ont résolu l'équation de Schrödinger avec le potentiel intermoléculaire exponentiel répulsif, ils trouvent pour la quantité sans dimension :

$$I.15 \quad \frac{4\pi \tilde{m}_{A-BC}}{h \sqrt{p_1 p_0}} H_{01}^{tr} = \frac{h^2}{2\pi l} (g_1^2 - g_0^2) \frac{(\sinh g_0 \cdot \sinh g_1)^{1/2}}{\cosh g_1 - \cosh g_0}$$

$$\text{avec } g = \frac{4\pi^2 l}{h} p$$

Dans le cas où $A = \text{CO}$ (ou N_2) et $BC = \text{N}_2$ (ou CO) l est de l'ordre de $0,2 \text{ \AA}$ et $g \approx 16$, donc $e^{-g} \ll 1$ et on peut faire l'approximation :

$$I.16 \quad \sinh g = \cosh g = \frac{e^g}{2}$$

cette simplification peut être faite pour la plupart des molécules diatomiques. Du principe de conservation de l'énergie on déduit que :

$$p_1^2 = p_0^2 \mp 2 \tilde{m}_{A-BC} h c v$$

le signe $-$ correspond à une excitation vibrationnelle ($T \rightarrow V$), le signe $+$ à une déexcitation ($V \rightarrow T$); en développant on obtient :

$$I.17 \quad p_0 - p_1 \approx \pm \frac{h c v}{v_0} \left(1 \pm \frac{h c v}{2 \tilde{m}_{A-BC} v_0^2} \right)$$

v_0 étant la vitesse relative de A et BC dans l'état 0.

Avec les simplifications I.16 et I.17 l'équation I.15 devient, par élévation au carré :

$$I.18 \quad \left| \frac{4\pi \tilde{m}_{A-BC}}{h \sqrt{p_0 p_1}} H_{01}^{tr} \right|^2 = \frac{16\pi^3 \tilde{m}_{A-BC} \ell^2 c^2 v}{h} e^{-\frac{4\pi^2 \ell c v}{v_0} + \frac{4\pi^2 \ell c v}{2 \tilde{m}_{A-BC} v_0^3} h c v}$$

Dans l'exponentielle le signe - correspond à H_{01}^{tr} et le signe + à H_{10}^{tr} .

En fait la vitesse relative des particules incidentes n'est pas une constante v_0 il faut donc moyenner sur toutes les vitesses initiales en supposant une distribution de Maxwell, à une dimension, des vitesses :

$$I.19 \quad \frac{dN}{N_0} = \frac{\tilde{m}_{A-BC}}{kT} e^{-\frac{\tilde{m}_{A-BC} v^2}{2 kT}} v dv$$

où N_0 est le nombre de molécules par unité de volume, k la constante de Boltzmann et T la température de translation. La moyenne de l'exponentielle dans l'expression I.18 est alors :

$$I.20 \quad \frac{\tilde{m}_{A-BC}}{kT} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{4\pi^2 v \ell}{v} + \frac{4\pi^2 c^2 v^2 \ell h}{2 \tilde{m}_{A-BC} v^3} - \frac{\tilde{m}_{A-BC} v^2}{2kT}} v dv$$

le 2ème terme varie peu dans la région où l'intégrant a une valeur appréciable et il peut être sorti de l'intégrale (Herzfeld, p. 265) en y remplaçant v par la vitesse v_m qui annule le reste de l'exposant de l'exponentielle (valeur pour laquelle l'intégrale est maximum).

$$I.21 \quad v_m = \left(\frac{4\pi^2 c v \ell k T}{\tilde{m}_{A-BC}} \right)^{1/3}$$

Avec les notations de Herzfeld :

$$I.22 \quad \theta = \frac{h c v}{k} \quad \text{et} \quad \theta' = \frac{16\pi^4 \tilde{m}_{A-BC} \ell^2 c^2 v^2}{k} = 0,8153 \tilde{M}_{A-BC} \theta'^2 \ell^2, \text{ avec } \ell \text{ en } \text{\AA},$$

en moyennant sur les vitesses comme on l'a expliqué plus haut et en multipliant par le facteur $e^{\frac{\epsilon}{kT}}$ qu'Herzfeld introduit pour tenir compte du fait qu'il utilise le potentiel $H'^{tr} = H'_0 e^{-\frac{x}{\ell}} - \epsilon$ au lieu du potentiel I.13 (soit I.4 au lieu de I.3) utilisé par Jackson et Mott ⁽⁴²⁾ on obtient :

$$I.23 \quad \frac{1}{Z_{01}^{tr} \text{ ou } 10} = \left(\frac{4\pi\tilde{m}_{A-BC}}{h \sqrt{p_0 p_1}} H'_{01 \text{ ou } 10}^{tr} \right)^2 = \frac{1}{\pi^2} \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \left(\frac{\theta'}{\theta} \right)^2 \left(\frac{\theta'}{T} \right)^{1/6} e^{-\frac{3}{2} \left(\frac{\theta'}{T} \right)^{1/3} - \frac{\theta}{2T} + \frac{\epsilon}{kT}}$$

et

$$I.24 \quad \frac{1}{Z^{vib}} = \left(H'_{01}^{vib} \right)^2 = \pi^2 \frac{\theta}{\theta'} \frac{M_A (M_C^2 + M_B^2)}{(M_A + M_B + M_C) M_B M_C}$$

Dans cette expression on a symétrisé le résultat obtenu en remplaçant M_C^2 par $\frac{M_C^2 + M_B^2}{2}$ ce qui est nécessité par le fait que les collisions coli-

néaires A-BC sont aussi probables que les collisions A-CB . Pour les collisions N_2 -CO, le coefficient contenant les masses dans I.24 vaut 1,04 quand A est la molécule N_2 et 1,00 dans le cas où A est CO.

Probabilité de transition par collision et temps de relaxation V-T :

Soient P_{10} et P_{01} les probabilités de désexcitation ($V \rightarrow T$) et d'excitation ($T \rightarrow V$) par collision, respectivement :

$$I.25 \quad P_{10} = \frac{1}{Z_0} \frac{1}{Z^{vib}} \frac{1}{Z'_{10}{}^{tr}}$$

où Z_0 est un facteur géométrique introduit par Herzfeld (³³⁻³⁴) et qu'il estime égal à 3 (³⁴), nous reprendrons ce problème plus loin. Il n'est pas important pour calculer la dépendance en température, à laquelle s'intéressaient principalement les auteurs travaillant sur les ondes de chocs, mais il est évidemment important si on veut comparer les expériences aux calculs théoriques en valeur absolue, ce qui est notre cas.

Pour un oscillateur harmonique le temps de relaxation τ_{V-T} est relié aux probabilités de désexcitation P_{10} et d'excitation P_{01} dans une collision par (³⁴ p.86):

$$I.26 \quad \frac{1}{Z_{VT}} = \frac{\tau_c}{\tau_{V-T}} = P_{10} - P_{01} = P_{10} \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right)$$

où τ_c est le temps entre 2 collisions. Z_{VT} est ainsi le nombre moyen de collisions nécessaires au transfert d'un quantum d'énergie de la vibration à la translation, c'est un Z global car il comporte le terme $(1 - e^{-\theta/T})$ et tient donc compte non seulement des collisions provoquant la désexcitation mais aussi de celles provoquant l'excitation. Dans le cas de collisions CO-CO, N_2-N_2 ou N_2-CO , P_{01} est négligeable à 400 °K car $e^{-\theta/T} < 10^{-3}$.

Probabilité de désexcitation V-T en fonction de v :

D'après les formules I.22 à I.25 on peut calculer $P_{v+1,v}$ en remplaçant dans les équations $v_{1,0}$ par $v_{v+1,v}$ ce qui permet de tenir compte du

resserement des niveaux dû à l'anharmonicité. On voit ainsi par suite de cette anharmonicité, quand v augmente, la désexcitation par collision (V-T) augmenter plus vite que dans l'hypothèse de l'oscillateur harmonique pour lequel $P_{v+1,v} / P_{1,0} = v + 1$ (fig. 2).

Temps entre 2 collisions : τ_c .

D'après la théorie élémentaire de la cinétique des gaz, à la pression normale, le temps entre 2 collisions est :

$$I.27 \quad \tau_c = \frac{1}{4 N_0 \sigma^2} \sqrt{\frac{m}{\pi k T}}$$

N_0 étant le nombre de molécules par unité de volume et σ le diamètre de collision. Pour les collisions entre deux molécules A et B peu différentes, comme N_2 et CO, on peut écrire $\sigma = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$ et remplacer, dans I.27, m par

$2 \tilde{m}_{AB}$, $\tilde{m}_{AB}$ étant la masse réduite des 2 particules en collision : il vient

$$I.28 \quad \tau_{AB} = \frac{1}{N_0 (\sigma_A + \sigma_B)^2} \sqrt{\frac{2 \tilde{m}_{AB}}{\pi k T}}$$

Nous utiliserons de préférence le temps entre 2 collisions pour une pression de 1 torr soit :

$$\frac{1}{Z_{AB}} = \frac{22400 \cdot p_0 \cdot T}{\mathcal{N} \cdot p \cdot T_0 (\sigma_A + \sigma_B)^2} \sqrt{\frac{2 \tilde{m}_{AB}}{\pi k T}}$$

$\mathcal{N}$ étant le nombre d'Avogadro, p_0 et T_0 les conditions normales de pression et de température, p et T les conditions de l'expérience.

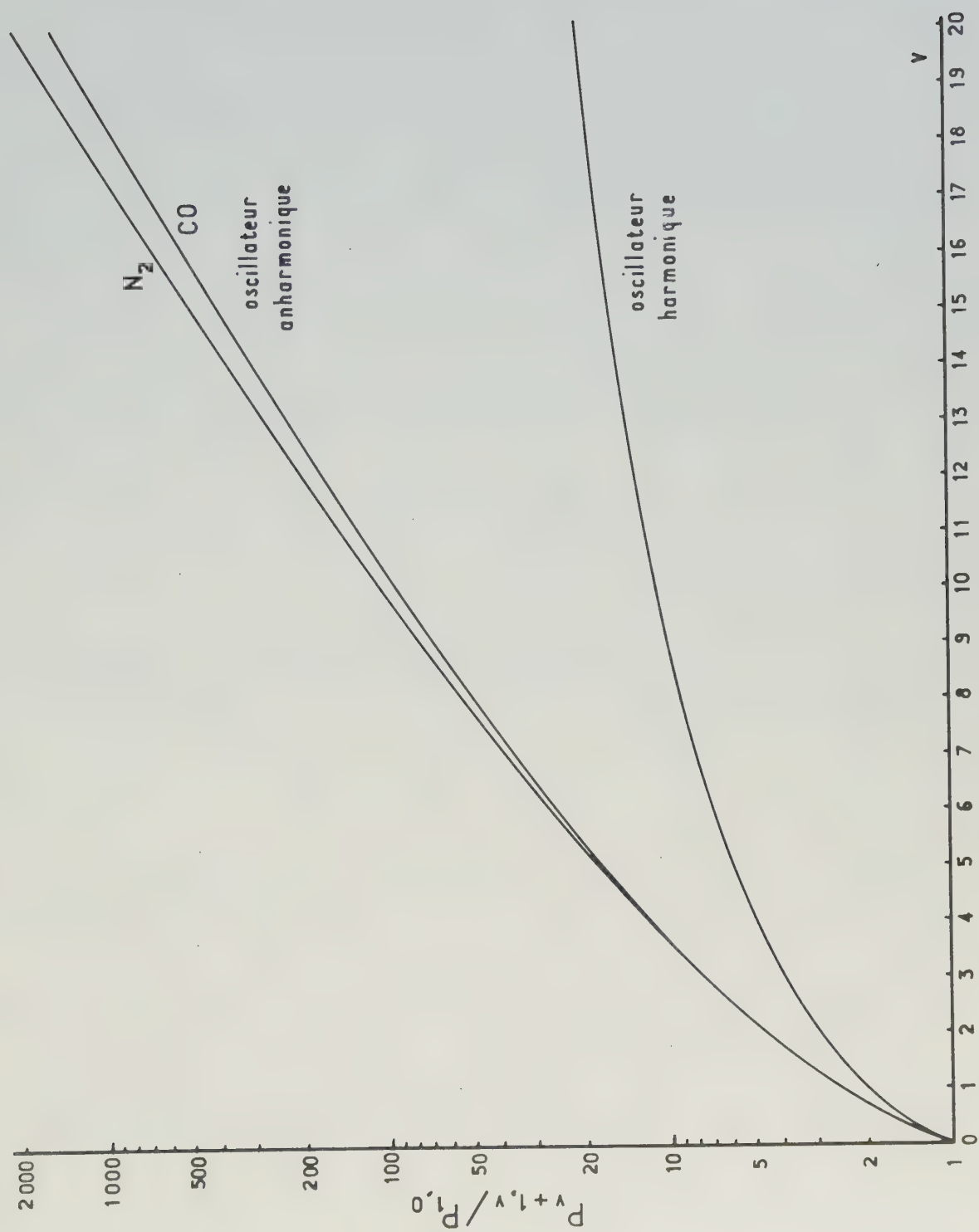


Figure. 2 - Probabilité de désexcitation V-T à 400 °K d'après Herzfeld.

Avec $p = 1$ torr et $T = 400$ °K, et pour CO et N_2 qui ont même masse $M_{CO} = M_{N_2} = 28$ g et pour diamètre de collision $\sigma_A \approx \sigma_B \approx 3,7$ Å (Hirschfelder ⁽³⁵⁾ valeur moyenne), on trouve :

$$I.29 \quad \frac{1}{Z_{AB}} \approx 0,124 \cdot 10^{-6} \text{ s.torr à } 400 \text{ °K}$$

AB représentant CO-CO, CO- N_2 ou N_2 - N_2 .

Nous utiliserons aussi, les constantes de transfert :

$$I.30 \quad k_{01} = P_{01} \cdot Z_{AB} \quad \text{et} \quad k_{10} = P_{10} \cdot Z_{AB}$$

Généralisation à 3 dimensions :

Herzfeld et Litovitz ⁽³⁴⁾ ont considéré également les collisions A-BC mais à 3 dimensions au lieu de se restreindre aux collisions colinéaires comme précédemment. Ils obtiennent :

$$Z_{VT} \approx 1,017 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^2 Z_0 Z_{vib} Z'_{tr} Y(2,2) \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right)^{-1}$$

σ et r_c sont le point d'énergie nulle et le point d'approche minimum du potentiel de Lennard-Jones, la fonction $Y(2,2)$ est tabulée dans Hirschfelder et coll. ⁽³⁵⁾ en fonction de $\frac{kT}{\epsilon}$, les $\frac{\epsilon}{k}$ sont donnés également ⁽³⁵⁾

mais ils varient énormément avec la méthode choisie pour les déterminer, ainsi d'ailleurs que le diamètre de collision σ . Les valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans la table I pour CO et N_2 ; cela nous permet de constater que le calcul théorique ne peut pas être très précis certains facteurs correctifs étant très mal connus. Herzfeld donne une approximation bien suffisante pour $Y(2,2)$:

$$Y(2,2) = 0,76 \left(1 + 1,1 \frac{\epsilon}{kT} \right)$$

TABLE -I- : Paramètres moléculaires extraits de Hirschfelder Curtiss et Bird (³⁵).

	Méthode utilisée	$\frac{\epsilon}{k}$ en °K	σ en Å	$Y_{(2,2)}$ à 400 °K	$\frac{\sigma}{r_c}$	$1,017 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^2 Y_{(2,2)}$
CO	Diffusion	328	3,92	0,806	1,36	1,52
	Viscosité	110	3,59	0,990	1,18	1,40
	Viriel	88	3,71	0,944	1,26	1,52
	Viriel	100	3,76	0,97	1,25	1,54
N ₂	Diffusion	47,6	3,85	0,844	1,33	1,52
	Viscosité	91,5	3,68	0,952	1,26	1,54
	Viscosité	79,8	3,75	0,926	1,28	1,54
	Viriel	95,05	3,70	0,960	1,26	1,55
	Viriel	95,9	3,71	0,961	1,26	1,55

d'après les valeurs moyennes de la littérature ⁽³⁵⁾ pour CO et N₂ (voir table I) on obtient :

$$I.31 \quad Z \approx 1,5 \quad Z_0 \quad Z^{\text{vib}} \quad Z^{\text{tr}}$$

Transfert V-V :

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que les échanges V-T car nous avons étudié la molécule A entrant en collision avec BC mais nous n'avons pas pris en considération la vibration de A, il n'y avait donc pas d'échange V-V possible de BC à A ou inversement. Il faut donc envisager maintenant le cas le plus important pour nous où la molécule A est diatomique et peut échanger avec BC de l'énergie de vibration.

Nos expériences, nous le verrons plus loin, nous placent dans le cas décrit par Herzfeld et Litovitz ⁽³⁴⁾ (p.317) d'une molécule diatomique : N₂, de température caractéristique θ_{N_2} , définie par I.22, et d'une impureté : CO, de température caractéristique $\theta_{CO} < \theta_{N_2}$.

On suppose maintenant deux molécules (BC)_I et (BC)_{II}, entrant en collision :

Les cosinus directeurs des axes moléculaires de (BC)_I et (BC)_{II} avec l'axe de collision étant β_1 et β_2 respectivement, X_1 et X_2 étant les coordonnées de vibration des 2 molécules. Dans l'hamiltonien d'interaction (I.5) l'exposant de l'exponentielle doit être remplacé par :

$$I.32 \quad - \frac{1}{\ell} \left[x - \beta_1 \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} \right)_I X_1 - \beta_2 \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} \right)_{II} X_2 \right]$$

Ce faisant on traite le problème à une dimension : en effet l'expression I.32 revient à prendre des molécules en collisions colinéaires dont les

amplitudes de vibrations soient égales aux projections de leurs amplitudes réelles sur l'axe de collision. On remplace l'équation I.7 par un développement cette fois au 2ème ordre, de l'hamiltonien d'interaction :

$$\begin{aligned}
 \text{I.33} \quad H' \left(x - \beta_1 \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} \right)_I \cdot X_1 - \beta_2 \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} \right)_{II} \cdot X_2 \right) &= H'(x) - \\
 &\left[\beta_1 \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} \right)_I \cdot X_1 + \beta_2 \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} \right)_{II} \cdot X_2 \right] \frac{dH'}{dx} + \\
 &+ \frac{1}{2} \left[\beta_1 \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} \right)_I \cdot X_1 + \beta_2 \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} \right)_{II} \cdot X_2 \right]^2 \frac{d^2H'}{dx^2}
 \end{aligned}$$

Dans le développement I.33 de l'hamiltonien, le premier terme $H'(x)$ ne dépend pas de la vibration il ne donne donc pas d'échange avec la vibration. Le deuxième terme donne, comme nous l'avons vu précédemment les échanges V-T cette fois pour chacune des 2 molécules. Le troisième terme donne, comme pour les collisions A-BC, les échanges V-T à 2 quanta pour chaque molécule, par les termes en X_1^2 et X_2^2 , mais la probabilité en a été calculée, elle est très faible (³¹). Enfin le terme :

$$\text{I.34} \quad \beta_1 \beta_2 \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} \right)_I \cdot \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} \right)_{II} \cdot X_1 X_2 \frac{d^2H'}{dx^2}$$

qui contient $X_1 X_2$ est responsable de l'échange entre les quanta de vibration des 2 molécules. En procédant de la même façon que pour les collisions A-BC, Herzfeld (³⁴) arrive aux expressions suivantes pour les nombres de collisions Z nécessaires à l'échange d'un quantum :

$$I.35 \quad Z_{I,II}^{vib} = (Z^{vib})_I \times (Z^{vib})_{II}$$

où $(Z^{vib})_I$ et $(Z^{vib})_{II}$ sont définis par I.24 les indices I et II se rapportent toujours aux 2 molécules en collision.

$$I.36 \quad Z_0^{I,II} = \overline{\beta_1^2} \overline{\beta_2^2} = 9, \text{ nous reviendrons sur le problème de ce coefficient géométrique.}$$

$$I.37 \quad \text{et } Z_{I,II}^{tr} = \pi^2 \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \left(\frac{T}{\theta'_{12}} \right)^{1/6} \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta'_{12}} \right)^2 e^{\frac{3}{2} \left(\frac{\theta'_{12}}{T} \right)^{1/3} \pm \frac{\theta_1 - \theta_2}{2T} - \frac{\epsilon}{kT}}$$

$$I.38 \quad \text{avec } \theta'_{12} = \frac{16\pi^4 \tilde{m}_{12}^2 \ell_c^2 (\nu_1 - \nu_2)^2}{k}$$

où $\tilde{m}_{12}$ est la masse réduite des 2 molécules en collision, ν_1 et ν_2 sont les fréquences de vibration des 2 molécules $(BC)_I$ et $(BC)_{II}$ et θ_1 et θ_2 les températures caractéristiques correspondantes (I.22).

Notons qu'on passe de Z^{tr} pour A-BC à $Z_{I,II}^{tr}$ pour $(BC)_I - (BC)_{II}$ en remplaçant la fréquence de vibration de BC dans le 1er cas par la différence des fréquences de vibration des 2 molécules dans le 2ème cas c'est en effet cette différence d'énergie qui passe à la translation quand il y a échange d'un quantum de vibration entre les 2 molécules.

Résonance parfaite :

Dans le cas où les 2 molécules ont des fréquences de vibration ν identiques : $(\theta_1 - \theta_2)$ est nul et Z^{tr} ne peut pas être calculé avec les mêmes simplifications (I.16 et I.17) en effet dans le calcul de Z^{tr} intervient un terme de la

même forme que I.15 avec $\frac{g_I^2 - g_{II}^2}{\cosh g_I - \cosh g_{II}} (\sinh g_I, \sinh g_{II})^{1/2}$ la

limite de ce terme quand $g_I = g_{II} = g$ est $2g$ et l'expression obtenue pour Z^{tr} est alors pour la résonance parfaite :

$$I.39 \quad Z_{res.}^{tr} = \frac{\pi^2}{4} \frac{\theta^2}{\theta'_{res.}} T e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad \text{avec} \quad \theta'_{res.} = \frac{16\pi^4 \tilde{m}_{12}^2 \ell^2 c^2 v^2}{k}$$

Probabilité d'échange V-V :

Soient P_{01}^{10} et P_{10}^{01} les probabilités d'échange vibrationnel, nous rapporterons les indices inférieurs à la molécule I de fréquence ν_1 et les indices supérieurs à la molécule II de fréquence ν_2 en supposant toujours $\nu_1 < \nu_2$. P_{01}^{10} signifie que la molécule I (indice du bas) gagne un quantum de vibration et la molécule II (indice du haut) perd un quantum, la différence d'énergie allant à la translation ; pour P_{10}^{01} la molécule I perd un quantum, la molécule II en gagne 1 et la différence d'énergie provient de la translation. Les paragraphes précédents peuvent se résumer ainsi :

$$I.40 \quad P_{01}^{10} = \frac{1}{V V_{01}^{10}} = \frac{1}{Z_0^{I,II}} \cdot \frac{1}{Z_{I,II}^{vib}} \cdot \frac{1}{Z_{01}^{tr 10}} \quad \text{et} \quad P_{10}^{01} = \frac{1}{V V_{01}^{01}} = \frac{1}{Z_0^{I,II}} \cdot \frac{1}{Z_{I,II}^{vib}} \cdot \frac{1}{Z_{10}^{tr 01}}$$

$Z_{01}^{tr 10}$ et $Z_{10}^{tr 01}$ correspondent à $Z_{I,II}^{tr}$ avec le signe + et - respectivement (equation I.37).

et dans le cas de la résonance parfaite :

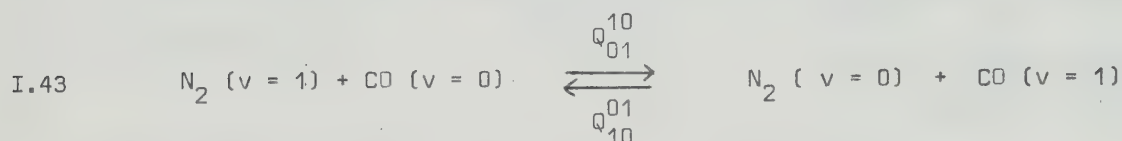
$$I.41 \quad P_{10}^{01} = P_{01}^{10} = \frac{1}{Z_0^{I,II}} \cdot \frac{1}{Z_{I,II}^{vib}} \cdot \frac{1}{Z_{res.}^{tr}}$$

Nous emploierons par la suite, au lieu de la quantité P sans dimension, les constantes de transfert $Q_{10}^{01} = P_{10}^{01} Z_{AB} s^{-1} \text{ torr}^{-1}$ à la température

T de l'expérience.

$$I.42 \quad Q_{01}^{10} = P_{01}^{10} Z_{AB} \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$$

comme $\theta_{CO} < \theta_{N_2}$ les indices du bas correspondent à CO, ceux du haut à N_2 et le transfert d'énergie vibrationnelle entre N_2 et CO est symbolisé par la réaction :



Facteur géométrique Z_0 :

Z_0 est un facteur géométrique qui, les calculs étant faits pour des collisions colinéaires, tient compte du fait que les molécules font un angle β avec l'axe de collision et $\frac{1}{Z_0} = \cos^2 \beta = \frac{1}{3}$ c'est pourquoi Herzfeld prend $Z_0 = 3$ dans le cas des collisions A-BC et égal à 9 dans le cas des collisions $(BC)_I - (BC)_{II}$.

Cottrell prend $Z_0 = 1$ tout en ne donnant aucun argument pour ou contre cette hypothèse.

Herzfeld est revenu sur la question de Z_0 dans un cours (³³), on peut résumer ses arguments de la façon suivante : on fait l'hypothèse que seule la composante de la vitesse dans la direction de l'axe de collision intervient dans l'échange d'énergie. Mais, au lieu de se limiter aux collisions de molécules vibrantes, on fait intervenir une dépendance angulaire, ce qui équivaut à faire intervenir la rotation ; alors il y a couplage de cette rotation avec la vibration et la translation. r_e étant la distance à l'équilibre entre B et C Herzfeld arrive, après les calculs laborieux, et en supposant $r_e \gg \ell$, au résultat suivant :

$$I.44 \quad \frac{1}{Z_0} = 1 - \frac{2\ell}{r_e}$$

T A B L E II

D'après la théorie de Herzfeld,

DESEXCITATION V-T A 400 °K

	θ en °K ⁻¹	θ' en °K ⁻¹	Z^{vib}	Z_{10}^{tr}	Z_{V-T}	P_{10}	k_{10} avec $Z_0=1$ s ⁻¹ torr ⁻¹
	I.22	I.22	I.24	I.23	I.26	I.25	I.30
CO*	3083	4,34 10 ⁶	136,9	3,38 10 ⁶	4,63 10 ⁸	2,15 10 ⁻⁹	0,017
N ₂	3354	5,14 10 ⁶	155,3	13,1 10 ⁶	20,3 10 ⁸	0,49 10 ⁻⁹	0,004

ECHANGE V-V POUR CO-N₂ A 400 °K

$$\theta_{CO} - \theta_{N_2} = -271 \text{ °K}^{-1} \quad (I.37) \quad \theta_{CO-N_2}^* = 33500 \text{ °K}^{-1}$$

$$(I.34) \quad Z_{CO-N_2}^{vib} = 21260 \quad (I.36) \quad Z_{01(CO)}^{tr \ 10(N_2)} = 0,086 \text{ et } Z_{10(CO)}^{tr \ 01(N_2)} = 0,169$$

$$(I.39) \quad Z_{V-V \ 01}^{10} = 1830 Z_0 \quad Z_{V-V \ 10}^{01} = 3600 Z_0$$

$$(I.39) \quad P_{01}^{10} = 5,5 \cdot 10^{-4} \quad P_{10}^{01} = 2,77 \cdot 10^{-4} \text{ avec } Z_0 = 1$$

$$\begin{matrix} Q_{01}^{10} & Q_{10}^{01} \\ \text{en s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \text{ (à 400 °K)} \end{matrix}$$

$$Z_0 = \begin{cases} 1 & 4430 & 2230 \\ 1,2 & 3710 & 1860 \\ 1,5 & 2980 & 1490 \end{cases}$$

Les résultats donnés par Herzfeld (33) p.311 concernant CO sont entachés d'erreur car il a pris $\theta_{CO}^* = 3450 \text{ °K}^{-1}$ au lieu de 3083 °K^{-1}

Le calcul approché montre que seules les collisions presque colinéaires sont efficaces dans le cas des collisions diatomique - diatomique, pour des molécules quasi sphériques, il n'en serait pas de même et $Z_0 = 3$ serait valable.

Si on applique la relation I.44 à CO et N_2 on trouve :

$$Z_0 \approx 1,5.$$

Dans le cas à 3 dimensions, Herzfeld fait intervenir Z_0 (I.31) ce qui paraît difficile à comprendre puisque dans ce cas ayant considéré la rotation de la molécule BC, il a tenu compte de toutes les orientations possibles de la molécule et il ne paraît donc pas nécessaire, de tenir compte de l'angle de la molécule avec l'axe de collision comme il l'a fait, à juste titre pour les collisions colinéaires.

Dans ce cas il paraîtrait donc plus satisfaisant de remplacer la formule I.31 par :

$$Z \approx 1,5 Z^{\text{vib}} Z^{\text{tr}} \quad \text{pour CO-}N_2$$

Et ainsi nous voyons que pour comparer la théorie à l'expérience il faudrait prendre les relations I.40 avec $Z_0^{\text{I,II}} = 1$ si on suit Cottrell ⁽¹⁵⁾, $Z_0^{\text{I,II}} = 1,5$ d'après Herzfeld ⁽³³⁾, ces 2 valeurs se rapportant à la théorie des collisions colinéaires, et $Z_0^{\text{I,II}} = 1,5$ également d'après Herzfeld pour la théorie à 3 dimensions comme nous venons de le montrer.

Les valeurs calculées pour les transferts V-T et V-V d'après cette théorie sont résumées dans la table II. Mais nous voyons d'après ces calculs que les probabilités de désexcitation par collision (V-T) sont beaucoup plus faibles que la probabilité d'échange d'un quantum de vibration, c'est pourquoi, pour les bas niveaux vibrationnels où nous travaillons nous négligerons le transfert V-T par rapport à l'échange V-V. Nous avons exposé longuement la théorie de S S H et Herzfeld ⁽⁸⁷⁻³³⁻³⁴⁻⁾ pour définir les différents paramètres que nous aurons à utiliser par la suite, et essayer de situer le problème.

Nous ne retiendrons pour les autres auteurs que les résultats de leurs travaux que nous allons essayer de résumer brièvement.

Takayanagi et coll. :

Takayanagi (⁹¹) en 1963 a fait le point des théories et expériences existant à cette époque en une très complète bibliographie. Il a formulé également les problèmes de collisions colinéaires et des collisions à 3 dimensions. Il a traité de façon détaillée des collisions avec échange, non seulement d'énergie de vibration, mais aussi d'énergie de rotation, ce qui est très important pour les molécules légères telles que H_2 et D_2 , dans ce cas la théorie de S S H ne s'applique pas.

En ce qui concerne la relaxation vibrationnelle pour des collisions entre molécules telles que CO et N_2 Takayanagi apporte quelques éléments nouveaux car il évoque le problème de l'anharmonicité et précise que dans le cas où on considère la molécule comme anharmonique la règle de sélection $\Delta v = \pm 1$ n'est plus vérifiée et qu'il peut y avoir des transitions à plusieurs quanta. Les sauts à plusieurs quanta peuvent apparaître même avec les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique, si on pousse le développement de l'hamiltonien d'interaction (I.7) jusqu'au terme du 2ème ordre (en X^2). Takayanagi précise que les transitions à 2 quanta sont de l'ordre de 100 fois moins probables que celles à 1 quantum pour l'oscillateur harmonique et que cet ordre de grandeur est à peu près le même dans l'hypothèse de l'oscillateur anharmonique, mais il souligne que si l'oscillateur est anharmonique les niveaux se ressèrent et qu'en conséquence la probabilité de transition à 1 quantum augmente, ce fait a été mis en évidence par Nikitine.

Rapp et coll. :

Rapp et ses collaborateurs (⁷⁷⁻⁷⁵⁻⁷⁹⁻⁷⁶⁻⁸⁵⁻¹¹⁰) ont publié de nombreux articles sur les théories classiques, semi-classique et

quantique des collisions, Rapp et Kassal (⁷⁸) ont effectué récemment une revue de l'ensemble de ce travail (dans laquelle ils ont corrigé quelques erreurs faites dans les précédents articles). Dans la théorie classique, l'énergie de l'oscillateur est considérée comme continue, la trajectoire est classique, le potentiel intermoléculaire est un potentiel exponentiel répulsif. Dans la théorie semi-classique : l'énergie de l'oscillateur est quantifiée, la trajectoire est classique le potentiel est exponentiel répulsif, Rapp utilise une méthode de perturbation (F.O.P.A.), la perturbation dépendant du temps est introduite dans l'équation de Schrödinger dépendant du temps et on écrit l'onde sous forme d'une somme d'états stationnaires dont les carrés des coefficients donnent la probabilité de transition. Dans la théorie quantique l'énergie de l'oscillateur est quantifiée, la méthode de calcul est celle des "ondes déformées". Rapp et coll. ont fait, avec des modèles et à l'aide d'ordinateur, des calculs exacts des probabilités de transfert V-T en fonction de la température. Ces études sont surtout intéressantes en ce qui concerne les grandes vitesses, c'est à dire les hautes températures (réacteurs, fusées, ondes de chocs).

En ce qui concerne le transfert V-V entre deux molécules diatomiques Rapp et coll. (⁷⁷⁻⁷⁸) utilisent les fonctions d'ondes de l'oscillateur harmonique et comme potentiel d'interaction, soit le potentiel exponentiel répulsif utilisé par Herzfeld (I.5- I.31) soit un potentiel :

$$I.45 \quad V = E_0 \operatorname{cosech}^2 (kx + \xi) e^{\left(\frac{m_C}{m_B + m_C} \right)_I \cdot \frac{x_1}{\ell} + \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} \right)_{II} \cdot \frac{x_2}{\ell}}$$

en prenant $\operatorname{cosech}^2 \xi = 1$ et $k = \frac{\pi}{8\ell}$ ce qui donne physiquement un potentiel très semblable à celui d'Herzfeld (*)

Echange V-V résonant (Rapp) :

Rapp fait un calcul "exact" en utilisant l'équation de Schrödinger

*

La variable x intervenant dans le travail de Rapp est la distance des centres de masses diminuée de r_c .

dépendant du temps. Ce calcul n'est possible que quand la résonance est parfaite.

Pour un échange vibrationnel entre deux molécules $(BC)_I$ et $(BC)_{II}$ identiques, le transfert étant résonant la probabilité d'échange donnée par Rapp est (*) :

$$P_{10-01} = P_{01-10} = \sin^2 \left(\frac{v_0}{4\pi c v \ell} \right)$$

on obtient : pour CO $P_{10-01} = P_{01-10} = \sin^2 (6,2 \cdot 10^{-7} v_0)$

pour N_2 $P_{10-01} = P_{01-10} = \sin^2 (5,7 \cdot 10^{-7} v_0)$ c'est à peu près le résultat donné par Rapp et coll. (77). Il faut ensuite faire la moyenne sur les vitesses, à une dimension, pour cela les vitesses v_0 étant faibles, aux températures où nous travaillons, on peut remplacer le sinus par l'arc et on obtient :

$$I.46 \quad P_{10}^{01} = P_{01}^{10} = \frac{\tilde{m}_{12}}{kT} \int_0^\infty v_0 e^{-\frac{\tilde{m}_{12} v_0^2}{2kT}} \left(\frac{v_0}{4\pi c v \ell} \right)^2 dv_0 = \frac{kT}{8\pi^2 c^2 v^2 \ell^2 \tilde{m}_{12}}$$

Echange V-V quasi-résonant :

Pour 2 molécules de fréquences v_1 et v_2 en quasi-résonance, telles que N_2 et CO. Rapp donne l'expression suivante pour la probabilité d'échange non moyennée sur les vitesses :

$$I.47 \quad P_{10-01} = \sin^2 \left(\frac{4\pi \tilde{m}_{12} v_0 \ell B_{01-10}}{h} \right) \operatorname{sech}^2 \left(\frac{4\pi \ell c (v_1 - v_2)}{v_0} \right)$$

*

Nous appellerons p les probabilités de transition obtenues avant la moyenne sur les vitesses laquelle permet de tenir compte de la répartition des vitesses initiales relatives des molécules.

en utilisant nos notations :

$$B_{01-10} = (H_{01}^{vib})_1 (H_{01}^{vib})_2 = \frac{h}{8 \pi^2 \ell^2 c} \sqrt{\frac{1}{m_1 m_2 v_1 v_2}}$$

H_{01}^{vib} étant défini par l'équation I.14, les indices 1 et 2 se rapportent aux 2 molécules en collision. En remplaçant B_{01-10} et en simplifiant il vient :

I.48

$$P_{10-01} = \sin^2 \frac{v_0}{4\pi \ell c} \sqrt{\frac{4 m_1 m_2}{(m_1+m_2)^2 v_1 v_2}} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{4\pi \ell c (v_1 - v_2)}{v_0} \right)$$

Il faut ensuite moyenner cette expression sur les vitesses, pour cela Rapp procède de la même façon qu'Herzfeld, le terme en sech^2 est sorti de l'intégrale en remplaçant v_0 par la vitesse v_m pour laquelle l'intégrant est maximum :

$$v_m = \sqrt{\frac{3kT}{\tilde{m}}}$$

En remplaçant le sinus de l'arc et en faisant l'approximation précédente pour la sech^2 on obtient pour la probabilité d'échange (*) :

$$\hat{P}_{10-01} = \frac{\tilde{m}_{12}}{kT} \operatorname{sech}^2 \left(4\pi \ell c (v_1 - v_2) \sqrt{\frac{\tilde{m}_{12}}{3kT}} \right) \int_0^{+\infty} \frac{4 m_1 m_2 v_0^3}{(m_1+m_2)^2 v_1 v_2 (4\pi \ell c)^2} e^{-\frac{\tilde{m}_{12}}{2kT} v_0^2} dv_0$$

$$\text{or } \int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{\tilde{m}_{12}}{2kT} v^2} dv = \frac{2k^2 T^2}{\tilde{m}_{12}^2}$$

*

Rapp ne donne pas la formule générale mais seulement une approximation numérique.

donc :

$$I.49 \quad \hat{P}_{10-01} = \frac{4 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cdot \frac{kT}{8 \tilde{m}_{12} \pi^2 \ell^2 c^2 v_1 v_2} \operatorname{sech}^2 \left[\frac{4\pi \ell c (v_1 - v_2)}{3kT} \sqrt{\frac{\tilde{m}_{12}}{3kT}} \right]$$

Remarquons que nous avons noté cette probabilité $\hat{P}_{10-01}$ car Rapp part de la résonance parfaite pour établir la probabilité d'échange vibrationnel quand il y a seulement quasi-résonance c'est à dire $v_1 \neq v_2$. Pour tenir compte du fait que la résonance n'est pas parfaite, il fait intervenir le défaut d'énergie, ce qui donne le facteur en sech^2 dans $\hat{P}_{01-10}$ (I. 49). Du fait que la résonance ne soit pas parfaite il se produit 2 choses :

- la probabilité d'échange décroît, c'est ce dont tient compte le terme en sech^2 ,

- la probabilité de transition n'est plus la même dans les deux sens de la réaction $P_{10}^{01} \neq P_{01}^{10}$ et Rapp ne tient pas compte de cela, en effet les expressions I.48 et I.49 donnent la même probabilité quelque soit le signe de $v_1 - v_2$.

Le rapport des probabilités obéit au principe du bilan détaillé :

$$(P_{01}^{10} / P_{10}^{01}) = e^{-\frac{\theta_1 - \theta_2}{T}} \quad \text{avec nos conventions } (*).$$

L'expression I.48 donnée par Rapp est donc applicable seulement si θ_1 et θ_2 sont très peu différents, ou si les températures de translation T sont très élevées. Pour cette raison nous notons la probabilité d'échange calculée par Rapp $\hat{P}_{01-10}$ pour la différencier de celle donnée par Herzfeld.

*

$\theta_1 < \theta_2$, et les indices du bas se rapportent à la molécule de paramètre $\theta_1 = hc v_1/k$ ceux du haut à la molécule 2 de paramètre θ_2 .

Echange V-V dans CO-N₂ :

Dans le cas de CO-N₂, on ne peut négliger le terme provenant du bilan détaillé car à la température T = 400 °K, $P_{01}^{10} / P_{10}^{01} \neq 2$. Nous supposons donc que l'expression donnée par Rapp est une expression moyenne et nous utiliserons pour comparer à nos expériences l'expression suivante :

$$I.50 \quad P_{01}^{10} = \frac{4 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cdot \frac{kT}{8 \tilde{m}_{12} \pi^2 \ell_c^2 v_1 v_2} e^{-\frac{\theta_1 - \theta_2}{2T}} \operatorname{sech}^2 \left(4\pi \ell_c (v_1 - v_2) \sqrt{\frac{\tilde{m}_{12}}{3kT}} \right)$$

$$I.51 \quad \text{et } P_{10}^{01} = P_{01}^{10} e^{-\frac{\theta_1 - \theta_2}{T}}$$

$$\text{Dans le cas de CO-N}_2 : m_1 = m_2 \text{ et } \frac{4 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} = 1$$

On obtient alors :

$$I.52 \quad P_{01}^{10} = \frac{kT}{8 \tilde{m}_{\text{CO-N}_2} \pi^2 \ell_c^2 v_1 v_2} e^{-\frac{\theta_1 - \theta_2}{2T}} \operatorname{sech}^2 \left(4\pi \ell_c (v_1 - v_2) \sqrt{\frac{\tilde{m}_{\text{CO-N}_2}}{3kT}} \right)$$

$$P_{01}^{10} = 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ à } 400 \text{ °K}$$

$$Q_{01}^{10} = 2450 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \text{ à } 400 \text{ °K} .$$

Benson et Berend :

Benson et Berend (⁵⁻⁶) ont étudié la relaxation vibrationnelle de molécules diatomiques à l'aide de modèles à 1 et 2 dimensions. Les molécules étant considérées comme des oscillateurs harmoniques, ils utilisent comme potentiel intermoléculaire un potentiel de Morse :

I.53
$$V = V_0 \left[(1 - e^{-ay})^2 - 1 \right]$$

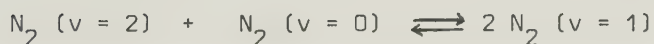
(y = 0 est le fond du puits de potentiel)

et font varier le rayon d'action de ce potentiel : $\frac{1}{a}$ pour adapter au mieux leurs calculs aux résultats expérimentaux. Leurs calculs, par ordinateur, donnent ainsi une dépendance en température en bon accord avec les mesures de probabilité de transfert V-T faites par les méthodes d'ondes de choc.

Dans un article récent Berend et Benson (⁷) étudient les collisions de 2 molécules diatomiques AB et CD et appliquent leur méthode au transfert V-V de N₂ à CO :



et également au transfert :



Le modèle qu'ils emploient est plus raffiné . Ils utilisent comme fonction potentielle des 2 oscillateurs un potentiel de Morse et comme potentiel interatomique AC, AD, BC, BD également des potentiels de Morse . Les équations du mouvement sont résolues classiquement, par calcul numérique, leur modèle tient compte de la rotation. Les paramètres qu'ils font varier sont l'énergie de translation relative initiale E_R, le paramètre d'impact b (ces 2 paramètres dépendent de la température de translation), l'angle entre les directions

des 2 molécules β , l'énergie de vibration initiale E_V et ϕ la différence de phase des 2 vibrations à l'origine (*)

Les calculs numériques montrent qu'aux faibles vitesses, donc faible T , l'échange d'énergie de vibration ne dépend pas fortement de l'orientation β et de la distance interatomique r_{AB} à l'origine, aux grandes vitesses la géométrie initiale intervient davantage. Aux faibles vitesses la perte d'énergie de l'espèce excitée vibrationnellement (AB) et le gain d'énergie de l'espèce non excitée vibrationnellement se font simultanément. Aux fortes vitesses, il n'en est pas de même, la molécule excitée peut augmenter son énergie grâce à l'énergie cinétique ($T \rightarrow V$) et les configurations géométriques où ce phénomène se produit ne sont pas prises en compte dans le calcul.

Pour notre problème, seules les collisions, à basse énergie de translation sont intéressantes.

En prenant P_{01}^{10} sur la courbe (Figure 6) de Berend et Benson (7) on trouve $P_{01}^{10} = 1,34 \cdot 10^{-4}$ soit $Q_{01}^{10} = 1080 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ à 400 °K. Il faut noter que dans les calculs de Berend et Benson, les paramètres sont choisis pour adapter au mieux les probabilités de désexcitation V-T aux résultats expérimentaux existant (ondes de chocs), ces expériences sont toutes effectuées avec des températures T supérieures à 1000 °K et il se peut que des paramètres employés par ces auteurs soient bons pour les hautes températures et moins bons pour les basses températures auxquelles nous travaillons ; ils trouvent $\frac{1}{a} = 0,4 \text{ Å}$ comme rayon d'action du potentiel de Morse donnent les meilleurs résultats, qu'il faut comparer avec $\lambda = 0,2 \text{ Å}$ du potentiel répulsif de Herzfeld. (La Figure de Berend et Benson donnant leurs résultats est reproduite Figure 3).

*

Dans l'application au transfert AB-CD les auteurs considèrent une molécule vibrante AB sans transition et une molécule CD tournant, faisant l'angle β avec AB à l'origine, mais sans vibration ; CD étant animée du mouvement de translation.

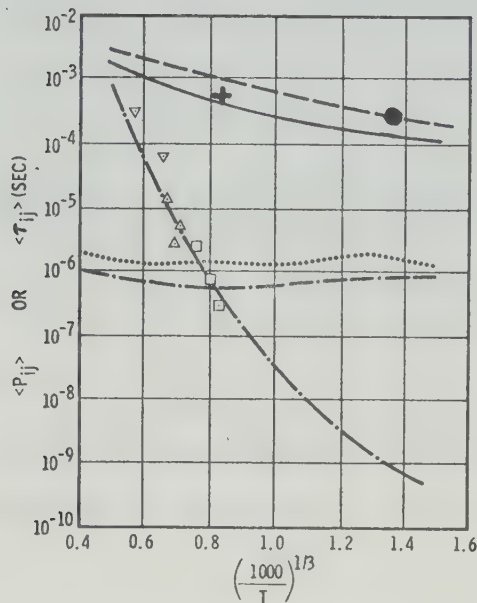


FIG. 6. Vibration-vibration transition probabilities and relaxation times vs temperature. —, P_{10-01} ($N_2^* + CO$); ---, P_{20-11} ($N_2^* + N_2$). -.- shows the T-V transition in N_2 . Experimental values by ∇ , Blackman; $\square$, Hurle; and $\triangle$, White and Millikan., $\tau(N_2^* + CO)$ and - - - - -, $\tau(N_2^* + N_2)$.

Figure. 3 - Figure extraite de Berend et Benson (⁷). Les points expérimentaux montrés par ces auteurs ($\nabla, \square, \Delta$) ont servi à calculer les courbes théoriques.

Nous y avons ajouté les points suivants, correspondant à P_{01}^{10} :

+ résultat de Sato et coll. (⁸³) : à cette température $P_{01}^{10} = P_{10}^{01}$

● notre résultat à 400 °K $P_{01}^{10} \approx 2 P_{10}^{01}$

2°) Théories "statistiques" :

=====

a) OSCILLATEURS HARMONIQUES :

Montroll, Oppenheim, Shuler, Weiss :

D'autres auteurs se sont placés du point de vue statistique. Ils écrivent le système des équations différentielles $dx_n(t) / dt$, $x_n(t)$ étant le nombre d'oscillateurs dans l'état n au temps t , et le résolvent numériquement les probabilités de transition étant supposées connues.

Montroll (⁶⁵) Shuler et Weiss (⁸⁹) et Oppenheim Shuler et Weiss (⁷¹), ont étudié la relaxation d'un système d'oscillateurs harmoniques, tous de même espèce, contenus dans un bain thermique et en déséquilibre vibrationnel initial (population vibrationnelle non Boltzmanienne). Leur modèle est le suivant :

- Les oscillateurs sont contenus dans un excès de gaz inerte constituant un "bain thermique" à température T constante,
- La concentration des oscillateurs est suffisamment faible pour que les processus de relaxation soient du 1er ordre par rapport aux **concentrations**.
- Les oscillateurs peuvent échanger leur énergie de vibration par collisions ($V \rightarrow T$ et $V \rightarrow V$) et se **désexciter** radiativement,
- Les probabilités de transition par collision entre les états i et j sont calculées suivant la loi de Landau et Teller (⁵⁰) :

$P_{ij} = P_{ji}$ car la résonance est parfaite (une seule espèce d'oscillateurs),

pour $i-j \neq \pm 1$ $P_{ij} = 0$ (Landau et Teller $\Delta v = \pm 1$)

$P_{i+1,i} = (i+1) P_{10}$

et :

$$P_{n,n+1}^{i,i-1} = (n+1) i P_{01}^{10}$$

$$P_{n,n-1}^{i,i+1} = n(i+1) P_{10}^{01}$$

I.54

Ils obtiennent les résultats suivants :

- Si la distribution vibrationnelle initiale est une distribution de Boltzmann à température $T_V^0 \neq T$, les oscillateurs relaxent vers un équilibre de Boltzmann par l'intermédiaire d'une suite de distributions de Boltzmann,

- Si la distribution vibrationnelle initiale est une distribution de Dirac (tous les oscillateurs dans le même niveau de vibration) le système d'oscillateurs relaxe, par l'intermédiaire de distribution non Boltzmanienne, vers un équilibre de Boltzmann quand $t \rightarrow \infty$.

Oscillateurs harmoniques de deux espèces dans un bain thermique

Oppenheim Shuler et Weiss (⁷¹) et Shuler et Weiss (⁸⁹) ont également étudié la relaxation de 2 systèmes d'oscillateurs harmoniques A et B en interaction, en limitant leur calcul au cas de la résonance exacte, en utilisant les mêmes hypothèses que précédemment. Ils montrent, en utilisant la théorie des chaînes de Markov, que l'évolution des oscillateurs A et B se fait indépendamment et que :

- s'ils étaient préparé initialement dans des équilibres de Boltzmann $T_{V(A)}$ et $T_{V(B)}$ différents, ils tendent, par l'intermédiaire de distribution de Boltzmann différentes, vers un équilibre de Boltzmann avec $T_{V(A)}^\infty = T_{V(B)}^\infty$, l'exposant ∞ signifie que le temps $t \rightarrow \infty$.

- s'ils n'étaient pas initialement en équilibre de Boltzmann, ils tendent, par l'intermédiaire de distributions non Boltzmanniennes, vers un équilibre de Boltzmann.

La mise au point la plus récente faite sur les travaux de cette équipe est celle de la référence (71).

Landau et Teller (50) avaient montré que pour des oscillateurs harmoniques et dans des conditions de collisions adiabatiques (vitesse faible), l'accroissement en fonction du temps de l'énergie de vibration moyenne par molécule, E , était :

$$I.55 \quad \frac{dE}{dt} = \frac{E_{eq}(T) - E}{\tau}$$

$E_{eq}(T)$ étant la valeur de E à l'équilibre thermique,

τ étant le temps de relaxation vibrationnel. Ces auteurs avaient montré que le transfert d'énergie se faisait par saut de 1 quantum ($\Delta v = \pm 1$).

b) OSCILLATEURS ANHARMONIQUES :

=====

L'équation I.55 représente bien la relaxation vibrationnelle si les 2 conditions : harmonicité et adiabaticité sont remplies. Si la 2ème l'est, dans le cas de nos expériences à $T \approx 400$ °K, la 1ère ne l'est pas, car CO et N₂ sont 2 molécules présentant une forte anharmonicité.

Trois groupes de théoriciens ont récemment étudié le problème de la relaxation vibrationnelle des oscillateurs anharmoniques : Treanor, Rich et Rehm (97), Fisher et Kummler (23--24) et Bray (8). Pour ces trois groupes, la différence essentielle entre leurs hypothèses et celles des auteurs précédents

(Montroll, Shuler, Oppenheim et Weiss), outre le fait qu'ils considèrent des oscillateurs anharmoniques, est qu'ils ne font plus l'hypothèse du bain thermique et c'est pourquoi ils peuvent négliger les transferts V-T. Treanor Rich et Rehm (⁹⁷) ont étudié la relaxation vibrationnelle d'oscillateurs anharmoniques dans le cas où les échanges V-V prédominent et ont négligé la désexcitation $V \rightarrow T$; leur calcul est fait pour des oscillateurs anharmoniques identiques (ex. : N_2-N_2) et ils traitent rapidement, en appendice, le cas du mélange de 2 oscillateurs différents (ex. : $CO-N_2$). Fisher et Kummier traitent du même problème, par la même méthode (²³), et développent de façon plus détaillée le cas de 2 oscillateurs quasi-résonants mais non identiques (²⁴). Bray étudie la distribution des populations vibrationnelles en faisant les mêmes hypothèses que les auteurs précédents, mais en outre il tient compte dans un calcul numérique de la désexcitation par échange V-T et en prenant l'exemple des collisions N_2-N_2 met en évidence, par le calcul, l'importance de cette désexcitation par transfert V-T sur les hauts niveaux vibrationnels.

Nous allons essayer de résumer ici le travail de ces trois groupes de chercheurs, qui nous intéresse au plus haut point pour l'interprétation de nos expériences.

Equations fondamentales :

Nous exposerons directement leur travail en ce qui concerne le mélange de deux espèces de molécules diatomiques (telles CO et N_2), sans considérer le cas plus simple d'une seule espèce. Nous appellerons CO et N_2 les 2 molécules mais cela n'enlève rien à la généralité du calcul.

Soient : n_v le nombre de molécules de CO dans l'état vibrationnel v d'énergie E_v ,

N_v le nombre de molécules de N_2 dans l'état vibrationnel V d'énergie F_v ,

$n = \sum_V n_V$ le nombre total de molécules de CO,

$N = \sum_V N_V$ le nombre total de molécules de N_2 ,

$P_{v+1,v}$ la probabilité pour une molécule de CO de passer de l'état $v+1$ à l'état v en perdant un quantum au profit de la translation par collision avec une molécule CO ($V_{CO} \rightarrow T_{CO}$),

$Q_{v+1,v}$ la probabilité $V_{CO} \rightarrow T_{N_2}$

$P_{v+1,v}^{s-1,s}$ la probabilité d'échange $V_{CO} - V_{CO}$: une molécule CO passant de $v+1$ à v , l'autre de $s-1$ à s , la différence d'énergie étant apportée ou emportée par la translation.

$Q_{v+1,v}^{V-1,V}$ la probabilité d'échange $V_{CO} - V_{N_2}$: une molécule CO perdant un quantum de vibration au profit d'une molécule N_2 , La différence d'énergie étant échangée avec la translation.

Si on néglige la désexcitation radiative, l'équation fondamentale décrivant la variation de population du niveau n_v en fonction du temps est alors :

$$\begin{aligned} \frac{dn_v}{dt} = & P_{v+1,v} \left[n_{v+1} - e^{-\frac{E_{v+1} - E_v}{kT}} n_v \right] n - P_{v,v-1} \left[n_v - e^{-\frac{E_v - E_{v-1}}{kT}} n_{v-1} \right] n \\ & + Q_{v+1,v} \left[n_{v+1} - e^{-\frac{E_{v+1} - E_v}{kT}} n_v \right] N - Q_{v,v-1} \left[n_v - e^{-\frac{E_v - E_{v-1}}{kT}} n_{v-1} \right] N \end{aligned}$$

.../...

$$\begin{aligned}
 & + \sum_s P_{v+1,v}^{s-1,s} \left[n_{v+1} n_{s-1} - e^{-\frac{E_{v+1} + E_{s-1} - E_v - E_s}{kT}} n_v n_s \right] \\
 & - \sum_s P_{v,v-1}^{s,s+1} \left[n_v n_s - e^{-\frac{E_v + E_s - E_{s+1} - E_{v-1}}{kT}} n_{s+1} n_{v-1} \right] \\
 & + \sum_V Q_{v+1,v}^{V-1,V} \left[n_{v+1} N_{V-1} - e^{-\frac{E_{v+1} + F_{V-1} - E_v - F_V}{kT}} n_v N_V \right] \\
 & - \sum_V Q_{v,v-1}^{V,V+1} \left[n_v N_V - e^{-\frac{E_v + F_V - F_{V+1} - E_{v-1}}{kT}} n_{v-1} N_{V+1} \right]
 \end{aligned}$$

I.56

Les exponentielles de l'énergie dans l'expression I.56 proviennent de l'utilisation des relations suivantes (principe de bilan détaillé) :

$$P_{i,j} = P_{j,i} e^{-\frac{E_j - E_i}{kT}} \quad \text{et} \quad Q_{i,j} = Q_{j,i} e^{-\frac{E_j - E_i}{kT}}$$

I.57

$$P_{i,j}^{k,\ell} = P_{j,i}^{\ell,k} e^{-\frac{E_j + E_\ell - E_i - E_k}{kT}} \quad \text{et} \quad Q_{i,j}^{K,L} = Q_{j,i}^{L,K} e^{-\frac{E_j + F_L - E_i - F_K}{kT}}$$

On peut écrire des équations du même type pour les populations N_V des niveaux vibrationnels de l'azote. Les auteurs ⁽²⁴⁾ en se donnant des con-

ditions initiales résolvent le système d'équations numériquement et montrent la différence dans l'évolution des populations vibrationnelles, entre le cas harmonique et le cas anharmonique; dans le cas harmonique ils posent simplement :

$$I.58 \quad E_V = v E_1 \quad \text{et} \quad F_V = V F_1$$

La conclusion essentielle de leur étude est que CO emprunte une forte proportion de l'énergie vibrationnelle de l'azote: la "température" vibrationnelle de CO est plus forte que celle de N_2 .

Equilibre vibrationnel :

L'étude de l'évolution des populations vibrationnelles à l'aide de modèles, montre comme les théories antérieures que l'équilibre vibrationnel est atteint bien avant qu'un transfert d'énergie appréciable ait eu lieu de la vibration à la translation. Autrement dit le processus d'échange vibrationnel V-V est plus rapide que la désexcitation V-T. En conséquence on peut admettre en première approximation, qu'en négligeant la désexcitation V-T, le système peut atteindre un état d'équilibre vibrationnel.

A l'équilibre et en négligeant les transferts V-T, l'équation I.56 (qui néglige déjà la désexcitation radiative) s'écrit :

$$I.59 \quad 0 = \sum_s P_{v+1,v}^{s-1,s} \left[n_{v+1} n_{s-1} - e^{-\frac{E_{v+1} + E_{s-1} - E_v - E_s}{kT}} n_v n_s \right] - \sum_s P_{v,v-1}^{s,s+1} \left[n_v n_s - e^{-\frac{E_v + E_s - E_{s+1} - E_{v-1}}{kT}} n_{s+1} n_{v-1} \right]$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_V Q_{V+1,V}^{V-1,V} \left[n_{V+1} N_{V-1} - e^{-\frac{E_{V+1}+F_{V-1}-E_V-F_V}{kT}} n_V N_V \right] \\
 & - \sum_V Q_{V,V-1}^{V,V+1} \left[n_V N_V - e^{-\frac{E_V+F_V-E_{V-1}-F_{V+1}}{kT}} n_{V-1} N_{V+1} \right]
 \end{aligned}$$

La solution exacte de I.59 est la solution d'ordre zéro du système I.56, solution quasi stationnaire variant peu avec le temps. Cette solution (de I.59) a été trouvée par Tréanor (⁹⁷) ; on peut la vérifier par substitution directe, elle est la suivante :

$$\text{I.60} \quad \left\{ \begin{aligned} n_V &= n_0 e^{-V\gamma} e^{-\frac{E_V}{kT}} = n_0 e^{-\frac{E_V}{k\theta_V}} \\ N_V &= N_0 e^{-V\gamma} e^{-\frac{F_V}{kT}} = N_0 e^{-\frac{F_V}{k\phi_V}} \end{aligned} \right.$$

$$\text{I.61} \quad \left\{ \begin{aligned} \text{avec } \gamma &= \frac{E_1}{k} \left(\frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{T} \right) = \frac{F_1}{k} \left(\frac{1}{\phi_1} - \frac{1}{T} \right) \\ \text{soit : } &\frac{F_1}{\phi_1} - \frac{E_1}{\theta_1} = \frac{F_1 - E_1}{T} \end{aligned} \right.$$

θ_V et ϕ_V sont les facteurs de population pour les distributions vibrationnelles de CO et N_2 respectivement.

Si l'oscillateur est harmonique $\theta_V = \theta_H$ quel que soit v

et $\phi_V = \phi_H$ quel que soit V .

$$I.62 \quad n_V = n_0 e^{-\frac{vE_1}{k\theta_H}} \quad N_V = N_0 e^{-\frac{VF_1}{k\phi_H}} \quad \text{les distributions de populations}$$

sont alors des distributions de Boltzmann.

Les équations I.60 et I.61 montrent que, dans le cas d'oscillateurs anharmoniques, les distributions de populations vibrationnelles sont différentes pour les 2 molécules (Figure 4). On voit qu'il existe une limite pour ϕ_1 et que l'azote ne peut dépasser cette "température" vibrationnelle quand il est en présence de CO.

3°) Conclusion :

=====

Nous avons exposé dans ce chapitre I.A l'ensemble des théories dont nous avons eu besoin dans l'interprétation de nos expériences. Nous avons insisté longuement sur la théorie de S S H, elle nous a été très utile pour comprendre les différents phénomènes intervenant dans la relaxation vibrationnelle : désexcitation V-T et échange V-V, car Herzfeld et coll. ont poussé très loin le traitement analytique du problème. Les théoriciens actuels utilisent plus volontiers les ordinateurs et les modèles mais il est plus difficile de saisir ainsi le phénomène physique étudié. Nous n'avons donné que les conclusions des auteurs en ce qui concerne les théories markoviennes de la relaxation car ces théories sont pour nous d'un abord plus difficile et nous n'avons pas eu suffisamment de temps pour les approfondir.

La théorie de Treanor et coll. et Fisher et Kummler est apparue seulement en 1968, et dès lors il nous est apparu clairement qu'elle permettait d'expliquer l'écart par rapport à une distribution de Boltzmann que nous observons dans nos expériences.

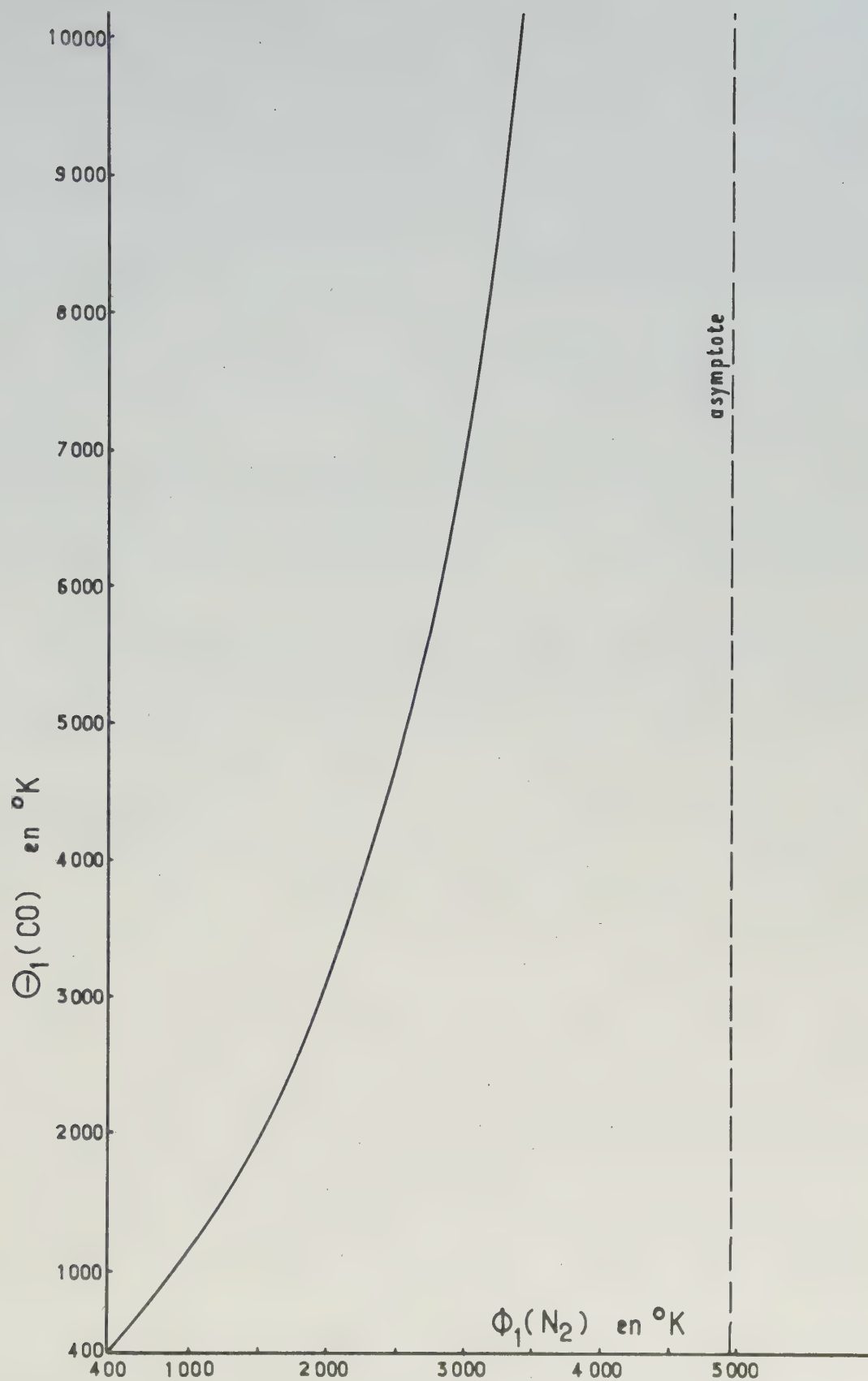


Figure. 4 - Courbe donnant le paramètre de Treanor de CO en fonction de celui de N_2 .

B - FREQUENCES ET INTENSITES :

1°) Généralités :

=====

Comme notre travail expérimental consiste en l'analyse de spectres infrarouges de vibration-rotation de la molécule diatomique d'oxyde de carbone, nous allons rappeler très brièvement les résultats de la spectroscopie qui nous sont nécessaires (²⁷).

Les niveaux de vibration-rotation d'une molécule diatomique sont caractérisés par 2 nombres quantiques v et J de vibration et de rotation respectivement. Nous utiliserons la notation habituelle, les nombres quantiques primés v' et J' pour l'état supérieur, v et J pour l'état inférieur.

Nous avons observé les spectres d'émission dans la région de la bande fondamentale $v' - v = 1$, et également les transitions harmoniques $v' - v = 2$.

Règle de sélection :

La règle de sélection pour la rotation est $J' - J = \pm 1$;

si $J' = J + 1$ on dit qu'on a une raie R(J),

I.63

si $J' = J - 1$ on dit qu'on a une raie P(J).

On peut également utiliser la notation en m qui simplifie parfois l'écriture, on pose alors :

$m = J + 1$ pour la branche R

I.64

$m = -J$ pour la branche P

Energie de vibration :

Soit G_v l'énergie de vibration du niveau v ; on utilise le développement suivant :

$$I.65 \quad G_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3$$

avec les constantes vibrationnelles ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ de Rank et coll. ⁽⁷⁴⁾ qui sont suffisantes pour les bas niveaux . Pour les hauts niveaux il faut introduire des termes d'ordre supérieur et les constantes vibrationnelles déterminées par émission laser ou en ultraviolet sont meilleures ⁽⁴⁹⁾ ⁽¹⁰⁶⁾ (Table III).

Energie de rotation :

Soit $F_v(J)$ l'énergie de rotation du sous niveau rotationnel J du niveau vibrationnel v , nous avons utilisé le développement suivant :

$$I.66 \quad F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3$$

Nous avons utilisé les constantes rotationnelles B_v , D_v et H_v de Rank et coll. ⁽⁷⁴⁾, mais comme nous n'observons pas de niveaux rotationnels élevés l'emploi de H_v était tout à fait superflu . Ces constantes rotationnelles varient légèrement avec le niveau de vibration :

$$I.67 \quad \left\{ \begin{array}{l} B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \\ D_v = D_e + \beta \left(v + \frac{1}{2}\right) \\ H_v = H_0 \end{array} \right.$$

Table -III- : Constantes vibrationnelles de CO en cm^{-1} (*)

n	Coefficient de $(v+\frac{1}{2})^n$ dans G_V Eq. I.65	Rank, St-Pierre et Wiggins (⁷⁴)	Krupenie (⁴⁹)	Yardley (¹⁰⁶)
1	ω_e	2169,8232	2169,8233	2169,8233
2	$-\omega_e x_e$	- 13,2932	- 13,2939	- 13,2939
3	$\omega_e y_e$	0,01144	0,0115	0,01158
4	$\omega_e z_e$		$1,57 \cdot 10^{-5}$	$- 1,19 \cdot 10^{-5}$
5	$\omega_e a_e$			$2,85 \cdot 10^{-6}$
6	$\omega_e b_e$			$- 4,94 \cdot 10^{-8}$

Constantes rotationnelles de CO en cm^{-1} (*).

	Rank, St-Pierre et Wiggins (⁷⁴)	Krupenie (⁴⁹)
B_e	+ 1,931274	+ 1,931271
α_e	+ 0,017507	+ 0,017513
γ_e	+ $1,0 \cdot 10^{-6}$	+ $2,96 \cdot 10^{-6}$
D_e	+ $6,1198 \cdot 10^{-6}$	+ $6,1198 \cdot 10^{-6}$
β_e	- $1,0 \cdot 10^{-9}$	- $0,9876 \cdot 10^{-9}$
H_0	+ $5,8 \cdot 10^{-12}$	

(*) avec les conventions de signe adoptées dans le texte (I.65 et I.66) qui sont celles de Herzberg (²⁷).

Les constantes rotationnelles B_e et D_e à l'équilibre, ainsi que α, β et γ sont données dans la table III .

Fréquences des raies :

L'énergie totale d'un niveau de vibration-rotation est égale à la somme des énergies de vibration (I.65) et de rotation (I.66) . La fréquence $\nu_{v',J',vJ}$ d'une raie est égale à la différence des énergies en cm^{-1} de l'état supérieur et de l'état inférieur :

$$\text{I.68} \quad \nu_{v',J',vJ} = \nu_{v',v} + F_{v'}(J') - F_v(J)$$

où le terme $\nu_{v',v} = G_{v'} - G_v$ est la fréquence de vibration. En utilisant la notation en m (I.64) , ce qui permet d'écrire en une seule formule la fréquence des raies P et R on obtient pour la fréquence d'une raie m de la bande de vibration $v' \rightarrow v$.

$$\begin{aligned} \text{I.69} \quad \nu(m) = & \nu_{v',v} + (B_{v'} + B_v) m + (B_{v'} - B_v - D_{v'} + D_v) m^2 + 2[-(D_{v'} + D_v) + H_0] \\ & \cdot m^3 + (D_v - D_{v'}) m^4 + 6 H_0 m^5 \end{aligned}$$

Intensités (27 - 72) :

L'intensité d'une raie d'émission de fréquence $\nu_{v',J',vJ}$ (en cm^{-1}) est :

$$I.70 \quad I_{v'J',vJ} = hc \, \nu_{v'J',vJ} \, n_{v'J'} \, A_{v'J',vJ}$$

où $n_{v'J'}$ est la population de l'état de départ et $A_{v'J',vJ}$ le coefficient d'Einstein d'émission spontanée :

$$I.71 \quad A_{v'J',vJ} = \frac{64\pi^4}{3h} \, \nu_{v'J',vJ}^3 \, |R_{vJ}^{v'J'}|^2$$

où $|R_{vJ}^{v'J'}|^2$ est le carré de l'élément de matrice de la transition $v'J' \rightarrow vJ$, le niveau $v'J'$ est $(2J' + 1)$ fois dégénéré (cette dégénérescence correspondant au $2J + 1$ valeurs du nombre quantique magnétique) :

$$I.72 \quad |R_{vJ}^{v'J'}|^2 = \frac{\sum_M |R_{vJM}^{v'J'M'}|^2}{2J'+1} = \frac{S_{J'J} F_{v'J',vJ}}{2J'+1} |R_V^{v'}|^2$$

où $S_{J'J}$ est l'élément de matrice de rotation :

$$I.73 \quad S_{J'J} = \begin{cases} J' = m \text{ pour la branche R} \\ J'+1 = -m \text{ pour la branche P} \end{cases}$$

$$I.74 \quad \text{donc } S_{J'J} = |m|$$

$F_{v'J',vJ}$ est le terme d'interaction vibration-rotation et $|R_V^{v'}|^2$ est le carré de l'élément de matrice de la transition vibrationnelle.

La distribution des populations rotationnelles dans un niveau vibrationnel v de population n_v est :

$$I.75 \quad n_{vJ} = \frac{(2J + 1) e^{-B_v J(J+1) \frac{hc}{kT_R}}}{Q_R} n_v$$

T_R étant la température de rotation et Q_R la fonction de partition de rotation :

$$I.76 \quad Q_R = \sum_J (2J + 1) e^{-B_v J(J+1) \frac{hc}{kT_R}}$$

En première approximation, en remplaçant la somme par une intégrale, on peut écrire :

$$I.77 \quad Q_R = \frac{kT_R}{B_v hc}$$

En substituant I.71, I.72 et I.75 dans I.70 on trouve pour l'intensité d'une raie d'émission :

$$I.78 \quad I_{v',J',vJ} = \frac{64\pi^4}{3} c^4 v_{v',J',vJ}^4 S_{J',J} F_{v',J',vJ} \frac{e^{-B_v J'(J'+1) \frac{hc}{kT_R}}}{Q_R} |R_v^{v'}|^2 n_{v'}$$

2°) Eléments de matrice vibrationnels :

=====

Si on développe le moment dipolaire $M(r)$ en fonction de la distance interatomique:

$$I.79 \quad M(r) = M_0 + M_1 (r-r_e) + M_2 (r-r_e)^2 + M_3 (r-r_e)^3 + \dots$$

r_e étant la distance interatomique à l'équilibre,

l'élément de matrice de la transition vibrationnelle est :

$$I.80 \quad R_V^{v'} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{v'} M(r) \psi_v dr$$

$\psi_{v'}$ et ψ_v étant les fonctions d'ondes vibrationnelles des états v' et v .

Le moment permanent M_0 étant indépendant de r et les fonctions d'ondes

$\psi_{v'}$ et ψ_v étant orthogonales le terme M_0 ne donne aucune contribution à l'élément de matrice $R_V^{v'}$.

Heaps et Herzberg :

Pour une molécule diatomique, Heaps et Herzberg (²⁶) ont montré que si on considère le moment dipolaire comme fonction linéaire de la variation de la distance interatomique (I.79 limitée au terme en M_1), et si on utilise un potentiel de Morse comme fonction potentielle de la molécule diatomique :

$$I.81 \quad |R_V^{v+n}|^2 = M_1^2 \frac{r_e^2}{v_{v',v}^2} \frac{\omega_e B_e}{x_e} \frac{[1-(2v+1)x_e] [1-(2v+2n+1)x_e] x_e^n (v+n)!}{[1-(v+1)x_e] [1-(v+2)x_e] \dots [1-(v+n)x_e] v!}$$

où B_e est la constante rotationnelle à l'équilibre :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \tilde{m} r_e^2}$$

$\tilde{m}$ est la masse réduite de la molécule.

Dans le cas de la bande fondamentale $n = 1$ et en utilisant comme le font Heaps et Herzberg le développement au 2ème ordre en v de l'énergie de vibra-

tion (I.65 avec $\omega_e y_e = 0$)

$$v_{v+1,v} = \omega_e (1 - 2(v+1) x_e)$$

L'équation I.81 devient :

$$I.82 \quad |R_V^{v+1}|^2 = M_1^2 \frac{r_e^2 B_e (v+1)}{\omega_e} f_1(v)$$

avec :

$$I.83 \quad f_1(v) = \frac{[1 - (2v+1) x_e] [1 - (2v+3) x_e]}{[1 - (v+1) x_e]^2 [1 - 2(v+1) x_e]}$$

Ce facteur $f_1(v)$ est très voisin de 1, mais quand on travaille sur des transitions à v élevé la correction peut n'être pas négligeable, cette correction a été calculée pour CO avec $x_e = 0,00612$ (table IV).

Dans le cas de l'harmonique $n = 2$, en utilisant de même l'équation I.65 avec $\omega_e y_e = 0$ on a :

$$v_{v+2,v} = 2\omega_e [1 - x_e (2v+3)]$$

et l'équation I.81 devient :

$$I.84 \quad |R_V^{v+2}|^2 = \frac{M_1^2 r_e^2 B_e x_e}{4\omega_e} (v+1) (v+2) f_2(v)$$

avec :

$$I.85 \quad f_2(v) = \frac{[1 - (2v+1)x_e] [1 - (2v+5) x_e]}{[1 - (2v+3)x_e]^2 [1 - (v+1)x_e] [1 - (v+2)x_e]}$$

Table -IV- : Carrés des éléments de matrice vibrationnels de CO, pour le développement au 1er ordre du moment dipolaire et un potentiel de Morse, d'après Heaps et Herzberg (26).

v	$f_1(v)$ Eq. I.83	$f_2(v)$ Eq. I.85	$ R_V^{v+1} ^2 / R_0^1 ^2$ Eq. I.86	$ R_V^{v+2} ^2 / R_0^2 ^2$ Eq. I.87	$ R_V^{v+2} ^2 / R_0^1 ^2$ Eq. I.88
0	1,006	1,018	1,000	1	0,0031
1	1,012	1,031	2,012	3,036	0,0094
2	1,019	1,044	3,039	6,150	0,0190
3	1,025	1,057	4,076	10,380	0,0322
4	1,031	1,071	5,120	15,780	0,0489
5	1,038	1,086	6,192	22,386	0,0693

$f_2(v)$ est assez voisin de 1 si v n'est pas trop élevé, et Penner (⁷²) écrit que la formule I.81 donnée par Heaps et Herzberg se ramène alors à I.84 avec $f_2(v) = 1$, en fait dans certains cas la différence peut être appréciable, $f_2(v)$ a été calculée (Table IV).

De I.82 on peut déduire :

$$\text{I.86} \quad \frac{|R_v^{v+1}|^2}{|R_0^1|^2} = (v+1) \frac{f_1(v)}{f_1(0)}$$

En première approximation la plupart des auteurs utilisent cette relation avec $f_1(v) / f_1(0) = 1$, c'est l'approximation harmonique (elle revient à faire $x_e = 0$).

De I.84 on peut de même déduire :

$$\text{I.87} \quad \frac{|R_v^{v+2}|^2}{|R_0^2|^2} = \frac{(v+1)(v+2)}{2} \cdot \frac{f_2(v)}{f_2(0)}$$

Nous utiliserons également la relation suivante (I.82 et I.84) :

$$\text{I.88} \quad \frac{|R_v^{v+2}|^2}{|R_0^1|^2} = \frac{x_e}{4} (v+1)(v+2) \frac{f_2(v)}{f_1(0)}$$

Les valeurs numériques, concernant CO, des grandeurs définies par les équations I.83, 85, 86, 87, 88 sont rassemblées dans la table IV.

Herman et Shuler :

Herman et Shuler (²⁹) utilisent les fonctions d'onde de l'oscil-

lateur anharmonique avec un développement au 4ème degré de la fonction potentielle et au 3ème ordre du moment dipolaire (eq. I.79 jusqu'au terme en M_3 inclus) ((29) table III) ; ils font également le calcul avec un développement au 2ème ordre du moment dipolaire pour un potentiel anharmonique ou un potentiel de Morse ((29) table IV) .

Ils appliquent leurs calculs à CO en ajustant leurs paramètres par adaptation aux transitions dont les éléments de matrice ont été déterminés expérimentalement, c'est à dire $|R_0^1|^2$, $|R_0^2|^2$, et $|R_0^3|^2$. On ne peut connaître expérimentalement le signe des éléments de matrice R_0^1 , R_0^2 , R_0^3 et des équations à racines multiples apparaissent dans la résolution du problème; c'est pourquoi il y a plusieurs séries de solutions dépendant des différentes combinaisons des signes des éléments de matrice employés. Ces auteurs donnent les valeurs de $|R_V^{v+2}|^2$ mais comme la moyenne des valeurs expérimentale de R_0^2 a changé depuis leur travail nous ne donnerons que les rapports $|R_V^{v+2}|^2 / |R_0^2|^2$.

On peut utiliser 2 notations équivalentes pour l'équation I.79 :

$$I.89 \quad M(r) = \sum_{i=0} M_i (r-r_e)^i = \sum_i p_i \alpha^{1/2} (r-r_e)^i$$

$$I.90 \quad \text{avec } \alpha = \frac{4\pi^2 \omega_e c \tilde{m}}{h} \cdot 10^{-16} \text{ en } \text{\AA}^{-2} ; \quad \alpha^{1/2} (r - r_e)^i \text{ est alors}$$

sans dimension alors que M_i est en Debye/ $\text{\AA}^i$, p_i est en Debye comme $M(r)$. Les valeurs données par Herman et Shuler (29) sont consignées dans la table X (p. 126) pour comparaison avec les valeurs expérimentales.

Cashion :

Cashion (13 - 14) suggère une méthode originale de calcul des probabilités de transitions vibrationnelles. Il suppose que pour les faibles

valeurs de v , c'est à dire au voisinage du minimum de la fonction potentielle, les éléments de matrice vibrationnels sont les mêmes, qu'on utilise comme fonction potentielle l'oscillateur de Morse ou l'oscillateur harmonique. Il déduit de ses calculs que tous les $R_V^{v'}$ ont le même signe et donne les valeurs des éléments de matrice vibrationnels pour CO, calculés sans qu'il soit nécessaire de connaître les intensités. Les résultats sont également consignés dans la table X (p. 125).

Young et Eachus :

Young et Eachus (¹⁰⁸) en partant des valeurs expérimentales des intensités de CO, données par différents auteurs (²⁸⁻⁵⁹⁻⁷³⁻¹¹⁻⁷⁰⁻⁴⁸⁻²⁻⁸⁶) en déduisent 4 courbes théoriques possibles pour :

$$\frac{|R_V^{v+n}|^2}{|R_0^n|^2} \quad \text{cela pour } n = 1, 2, 3 . \text{ Pour ces 4 séries de valeurs, ils}$$

utilisent les intensités moyennes suivantes pour faire leurs calculs :

$$A_{10} = 261 \text{ cm}^{-2} \text{ atm.}^{-1} \quad A_{20} = 1,88 \text{ cm}^{-2} \text{ atm.}^{-1} \quad A_{30} = 0,0107 \text{ cm}^{-2} \text{ atm.}^{-1}$$

à 273 °K.

A_{10} , A_{20} , et A_{30} étant les intensités intégrées des bandes fondamentales, 1er et 2ème harmonique, respectivement. Les résultats qu'ils obtiennent pour les éléments de matrice qui nous intéressent sont consignés dans la table X (p. 125) (nous n'avons donné que ceux correspondant à la série de paramètres qu'il nomme "a" car sa discussion montre que c'est celle qui est la meilleure).

Toth, Hunt et Plyler :

Toth, Hunt et Plyler (⁹⁵) ont calculé les éléments de matrice vibrationnels par un calcul de perturbation au 3ème ordre utilisant un développement au 3ème ordre du moment dipolaire et un développement du potentiel moléculaire au 5ème degré. Ils ont appliqué leurs calculs à CO (⁹⁶).

Conclusion :

Nous avons reporté dans la table V les résultats expérimentaux concernant les intensités d'absorption, nous n'avons indiqué que les résultats pour lesquels nous connaissons la température à laquelle ils sont donnés . Une bibliographie très complète est donnée sur ces questions dans les articles de Young et Eachus (¹⁰⁸) et Schurin et Ellis (⁸⁶) . Rappelons que :

$$\frac{|R_0^2|^2}{|R_0^1|^2} \neq \frac{1}{2} \cdot \frac{A_{20}}{A_{10}}$$

Il est nécessaire de donner les valeurs des résultats expérimentaux car, mise à part la théorie de Cashion, toutes les théories donnant les éléments de matrice des transitions vibrationnelles sont faites à partir des résultats expérimentaux antérieurs, et, la table V permet de se rendre compte des difficultés , quand on constate les différences notables qui existent dans les résultats expérimentaux des intensités de l'harmonique. Les plus récentes mesures de dispersion devraient être les plus précises.

Table -V- : Résultats expérimentaux des mesures d'intensité dans la fondamentale, et les harmoniques 1 et 2 de CO, en $\text{cm}^{-2} \text{ atm.}^{-1}$ à 273 °K.

		A_{10}	A_{20}	A_{30}	$\frac{ R_0^2 ^2}{ R_0^1 ^2} \cdot 10^4$
-Penner et Weber (1951)	(⁷³)	258	1,83		35,5
-Locke et Herzberg (1953)	(⁵⁹)	270			
-Kostokovski et Bass (1961)	(⁴⁸)		1,95		
-Herman, Benedict, Moore et Silverman (1962)	(²⁸)	235,6	1,66		35,5
-Burch et Williams (1962)	(¹¹)	260			
-Oppenheim et Goldring (1962)	(⁷⁰)		1,66		
-Armstrong et Welsh (1965)	(²)	258	1,77		34,5
-Schurin et Ellis (1966)	(⁸⁶)		2,15	0,0127	
-Burch et Gryvnak (1967)	(¹⁰)			0,0130	
-Korb, Hunt et Plyler (1968)	(⁴⁷)		2,06		
-Hoover et Williams (1969)	(³⁹)	236			
-Toth, Hunt et Plyler (1969)	(⁹⁶)			0,0135	
Valeurs moyennes en $\text{cm}^{-2} \text{ atm.}^{-1}$		252,93	1,868		

C H A P I T R E I I

L'AZOTE ACTIVE

Quand on fait passer de l'azote dans une décharge haute fréquence on obtient ce qu'il est convenu d'appeler de l'azote activé. Sa réactivité chimique est connue de longue date. L'étude de l'azote activé n'est pas une nouveauté puisque la première référence du très complet ouvrage que Wright et Winkler (¹⁰⁴) lui ont consacré est un mémoire de Lavoisier datant de 1792. Le terme "d'azote activé" est peu précis et cette imprécision dissimule mal l'ignorance dans laquelle on a été très longtemps, et qui n'est pas encore totalement dissipée, sur la nature exacte de ce mélange complexe.

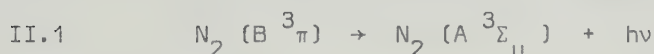
Nous ne nous proposons pas de faire une bibliographie sur ce sujet, l'excellente monographie de Wright et Winkler (¹⁰⁴) qui ne fait que résumer brièvement les faits s'étend déjà sur 600 pages et, 1529 références y figurent !

Quand on excite l'azote par H.F., ou par décharge électrique, on observe une post-luminescence jaune de longue durée de vie, ou luminescence de Lewis-Rayleigh, du nom des premiers chercheurs à l'avoir étudiée ; et, si la pureté est suffisante une luminescence rose ou "Pink afterglow" de courte durée de vie. La durée de vie de la post-luminescence jaune est augmentée par des traces d'impureté : Rayleigh a observé une durée de vie de 5 heures de cette luminescence jaune après avoir empoisonné les parois avec de l'acide métaphosphorique. Les traces d'impureté empêchent la désexcitation sur les

parfois des "précurseurs" des atomes d'azote. Young, Sharpless et Stringham (¹⁰⁹) ont détecté par R.P.E. une augmentation de la concentration en atomes d'azote dans la décharge, par addition de traces de O_2 , NO ou SF_6 et pensent que l'activité attribuée aux atomes d'azote est peut être due parfois aux précurseurs. La figure 5 montre les courbes de potentiel des états électroniques de N_2 d'après Gilmore (²⁵).

Les principales caractéristiques de la post luminescence jaune sont :

- sa longue durée de vie,
- son spectre d'émission correspondant principalement à la transition lère positive de l'azote :



avec des maxima d'intensité pour $v' = 6$ et 12 environ,

- une très grande réactivité chimique.

En 1956 Evans et Winkler (²⁰) entreprenaient de faire une synthèse cohérente des observations faites jusqu'alors sur l'azote activé, alors que jusque là chacun avait essayé d'expliquer un phénomène ou une transition optique sans relier entre elles les observations faites, qui étaient, il est vrai, en nombre considérable. Nous allons essayer de résumer brièvement leurs conclusions :

L'état électronique excité de N_2 ayant la plus longue durée de vie est l'état métastable $A^3\Sigma_u^+$, c'est sur cet état que retombent les molécules de l'état $B^3\pi$ par émission de la post luminescence jaune (II.1). La durée de vie radiative de cet état est 10^{-4} à 10^{-3} s, sa durée de vie collisionnelle doit être encore plus courte, sans quoi on observerait les bandes des transitions interdites de Vegard Kaplan ($A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$).

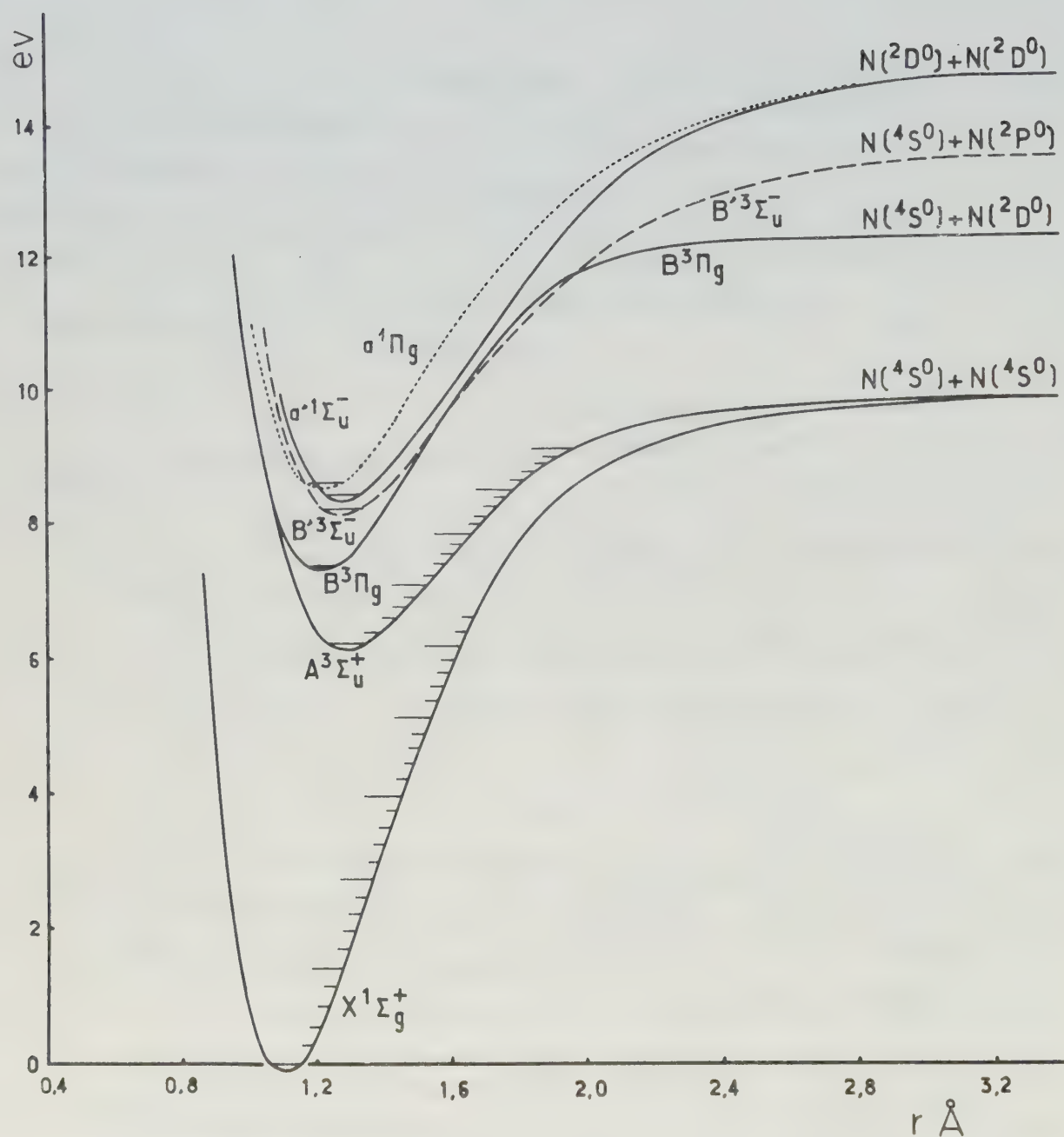
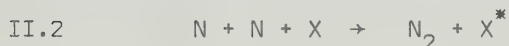


Figure. 5 - Courbes potentielles de N_2 d'après Gilmore (²⁵).

Ces auteurs font remarquer que dans les montages habituels, en flux rapide, utilisés pour étudier les réactions chimiques de l'azote activé, les espèces moléculaires excitées électroniquement n'atteignent pas la cellule de réaction en concentration significative et ne peuvent donc pas être tenues pour responsables de la réactivité chimique. Donc, il est admis que la réactivité chimique de l'azote activé est due essentiellement aux atomes d'azote non excités : $N(^4S)$, et Evans et Winkler pensent, à cette époque déjà, qu'il n'est pas nécessaire de faire appel à la présence de molécules N_2 électroniquement excitées pour expliquer l'excitation électronique d'atomes ou de molécules par l'azote activé et qu'un processus d'excitation dans des collisions de 3 particules par recombinaison des atomes d'azote tel que :



peut expliquer l'excitation électronique d'atomes ou de molécules X, aussi bien que le processus :

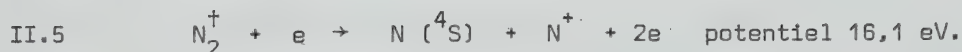


généralement admis jusqu'alors.

Jackson et Schiff (⁴³) par des expériences de spectrométrie de masse avaient mis en évidence le fait que les ions N^+ apparaissent par deux processus différents correspondant à des potentiels de 14,7 eV et 16,1 eV et Evans et Winkler (²⁰) interprètent ces expériences par les réactions suivantes :



et pour le 2ème processus ils pensent qu'il pourrait s'agir de la réaction :

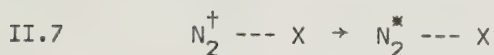


Ceci supposerait, toujours selon eux, qu'il existe dans l'azote activé des molécules vibrationnellement excitées dans l'état électronique fondamental (N_2^+) ayant une énergie supérieure à 8 eV. L'énergie d'un quantum de l'azote est telle que les molécules entrant en collision avec N_2 pourraient emporter environ 5 Kcal./mole en supposant que les échanges vibrationnels à 1 quantum sont les plus probables. Evans et Winkler expliquent alors le passage de l'énergie de vibration de N_2^+ à une molécule ou un atome X de la façon suivante :

Formation d'un complexe de collision sur la surface potentielle de l'état fondamental :



de durée de vie suffisante pour permettre le passage à la surface de potentielle du niveau électronique excité :



et enfin :



cette réaction (II.8) pouvant être comprise comme un transfert résonant d'énergie électronique.

Le transfert résonant d'énergie de vibration de N_2^+ au continuum de certaines molécules (II.6,7,8) provoquant la dissociation de ces

dernières peut même avoir lieu car l'énergie de dissociation de N_2 (9,76 eV) est bien supérieure à l'énergie de dissociation de bien d'autres molécules. (Ex. : CN).

Evans, Freeman et Winkler (¹⁹) signalent que des molécules N_2 excitées vibrationnellement jusqu'à $v > 27$ dans l'état $X^1\Sigma_g^+$ pourraient dissocier NO ce qui augmenterait la quantité de NO apparemment nécessaire dans la réaction de titration des atomes d'azote par NO.

En 1958 Kaufman et Kelso (⁴⁵), grâce à des mesures calorimétriques, ont montré que par addition de N_2O dans l'azote activé la température monte au voisinage de la décharge mais la décroissance de cette température avec le temps est beaucoup plus rapide que par addition de N_2 , He, Ar, ou O_2 , ce qui implique que N_2O emporte une grande quantité d'énergie. CO_2 donne à peu près les mêmes résultats et ces auteurs en déduisent, comme auparavant Evans et Winkler, que l'énergie échangée est de l'énergie de vibration et qu'il existe donc dans l'azote activé une quantité notable de N_2^+ . Un contrôle au spectrographe de masse montre en outre que N_2O ne réagit pas avec les atomes d'azote.

Pour la première fois en 1959 ces molécules vibrationnellement excitées étaient observées spectroscopiquement par Dressler (¹⁸). Celui-ci identifiait la présence de molécules N_2 dans l'état $v = 1$ de l'état électronique fondamental par le spectre d'absorption U.V. correspondant à la transition $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ (Lyman - Birge - Hopfield) ; les 4 bandes de vibration (2,1), (6,1), (7,1), (8,1) étaient alors observées. Cette mise en évidence spectroscopique confirmait les très fortes présomptions Evans et Winkler et de Kaufman et Kelso.

En 1963 Morgan et Schiff (⁶⁸) utilisaient une sonde calorimétrique isothermique et montraient que l'azote activé contenait 6,03 Kcal./mole d'énergie de vibration. Enfin nos premières expériences de transfert de l'énergie vibrationnelle de l'azote activé à CO₂, N₂O et CO (^{51 - 52 - 53}) apportaient, s'il en était encore besoin, une preuve supplémentaire de la présence d'azote vibrationnellement excité dans l'azote activé. Elles montraient également que les niveaux d'énergie supérieure à celle de $v = 1$ étaient peuplés de façon appréciable.

Enfin Okawa, Tanaka et Jursa (⁶⁹) et Tanaka, Innes, Jursa et Nakamura (⁹²) observaient, en absorption, des transitions dans l'U.V. lointain, issues de niveaux vibrationnels aussi élevés que $v = 29$ de l'état électronique fondamental. Nous n'insisterons pas plus longuement sur les expériences de vibroluminescence et les effets laser qui en découlèrent, toutes ces expériences ont amplement prouvé qu'il existe des molécules N₂ et qu'elles constituent une importante réserve d'énergie de l'azote activé.

Titration des atomes d'azote :

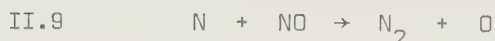
Nous allons faire le point sur les méthodes de titration des atomes d'azote car nous avons eu à en utiliser une dans le cours de nos expériences.

La titration des atomes d'azote peut se faire par 2 méthodes (¹⁰⁴).

1°) Titration de [N] par destruction de NO :

=====

En ajoutant NO à l'azote activé il se produit la réaction :

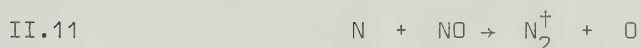


Si on ajoute la juste quantité de NO, la post luminescence jaune due à la recombinaison des atomes d'azote, suivie de l'émission (II,1) disparaît, et il n'y a plus aucune coloration, si on ajoute un excès de NO on observe alors l'émission verdâtre de NO₂ grâce aux réactions :



c'est cette méthode de titration facile à mettre en oeuvre que nous avons utilisée dans nos expériences.

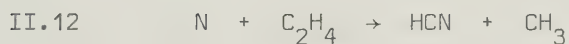
Remarque : Les expériences de Kaufman et Kelso (⁴⁵) montrent qu'il est probable que la réaction II.9 donne naissance à N₂ vibrationnellement excité, et Morgan et Schiff (⁶⁸) leur donnent raison en 1963, en estimant à 20 Kcal./mole l'énergie vibrationnelle de N₂, l'équation II.9 devrait alors s'écrire :



2°) Titration de [N] par formation de HCN :

=====

Par action de N sur une molécule organique simple par exemple l'éthylène il se forme HCN :



ensuite on dose HCN par une base.

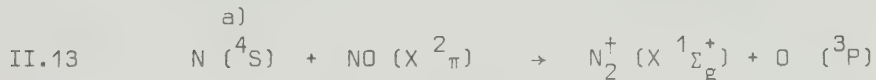
3°) Discussion :

=====

La réaction de titration par NO est très utilisée et a été abondamment discutée (¹⁰³) (¹⁰⁴). Dans certaines conditions expérimentales il a été prouvé que ces 2 méthodes donnaient deux valeurs différentes pour la

concentration en atomes d'azote, le rapport $\frac{[N]_{NO}}{[N]_{HCN}}$ des concentrations trouvées quand elles étaient déterminées par la 1ère et la 2ème méthode pouvant aller jusqu'à 2.

Wright, Nelson et Winkler (¹⁰³) et Wright et Winkler (¹⁰⁴) pensent qu'une partie des molécules NO est décomposée, non par des atomes d'azote, selon la réaction II.9 (ou II.11) mais par des molécules d'azote ; ils discutent des 2 possibilités suivantes :

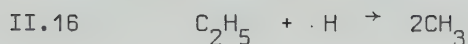
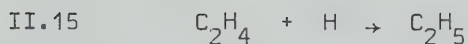


cette réaction donnerait 53 Kcal./mole ce qui correspond à l'énergie du niveau $v = 8$. Par un processus tel que celui décrit par les équations II. 6, 7,8 avec $X = NO$ des molécules de NO seraient consommées sans se combiner aux atomes d'azote.



Ces auteurs (¹⁰³) (¹⁰⁴) concluent après une discussion sur les durées de vie probables des niveaux que la 2ème réaction (II.14), qui peut conserver le spin, est plus probable ; ils notent cependant qu'il n'est pas possible de savoir s'il y a assez de molécules dans l'état excité $A^3\Sigma_u^+$ pour justifier la différence obtenue dans les 2 procédés de titration.

Enfin J.T. Herron en 1965 (³¹) montrait, qu'il suffisait d'ajouter un peu d'hydrogène dans la décharge pour que HCN se forme en moindre quantité dans la réaction II.12, car les atomes d'hydrogène donnent les réactions suivantes :



et



les réactions II.16 et II.17 sont compétitives, mais II.17 consomme des atomes d'azote sans donner HCN. On voit donc que dans ce cas des atomes d'azote échapperaient à la titration s'il y a des traces d'hydrogène alors que dans les critiques du 1er procédé on surestime au contraire le nombre d'atomes d'azote.

Cependant Herron et ses collaborateurs (³²) (³⁰) ont également montré par des études au spectrographe de masse que la titration par NO ou par HCN donnait la même valeur pour [N] quand N₂ était excité par micro-ondes. Verbeke et Winkler (⁹⁸) ont critiqué ce point de vue en prétendant que les valeurs trouvées pour [N] par les 2 méthodes de titration étaient identiques parce que les expériences de Herron et coll. ont été faites au voisinage de 1 torr de pression, et qu'au voisinage de cette pression les 2 méthodes donnent toujours le même résultat pour la titration.

Nous avons utilisé la méthode de titration par NO pour avoir une idée approximative des concentrations en atomes d'azote quand cela nous a été nécessaire mais en ne recherchant qu'un ordre de grandeur de la concentration en atomes d'azote.

Conclusion :

Nous pouvons, je pense, tirer de ces faits la conclusion que les deux espèces les plus importantes existant dans l'azote activé sont des molécules vibrationnellement excitées dans l'état électronique fondamental

et des atomes d'azote ; espèces importantes de par leur quantité comme de par la réserve d'énergie qu'elles constituent . Les atomes d'azote sont certainement les principaux responsables de la grande réactivité chimique de l'azote activé alors que les molécules vibrationnellement excitées transportent une quantité d'énergie importante qui peut : soit provoquer la dissociation de molécules dont l'énergie de dissociation est inférieure à la leur, soit être transférée à d'autres molécules et ainsi donner lieu à des effets laser.

C H A P I T R E I I I

1°) Montage expérimental :

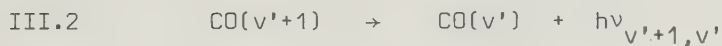
=====

a) Principe :

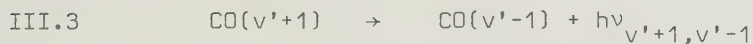
On excite l'azote, auquel on peut ajouter des traces d'oxygène, par passage dans des cavités H.F., on ajoute ensuite CO à l'aide de l'injecteur de type 1 ou 2. L'azote vibrationnellement excité transfère une partie de son énergie de vibration à CO par la réaction :



et on observe, un peu plus loin, à une distance que l'on mesure, le spectre d'émission infrarouge de CO, soit dans la fondamentale :



soit dans l'harmonique :



Entre les raies d'émission de CO on enregistre régulièrement l'émission du corps noir, qui sert d'étalon pour le calcul des intensités des raies d'émission.

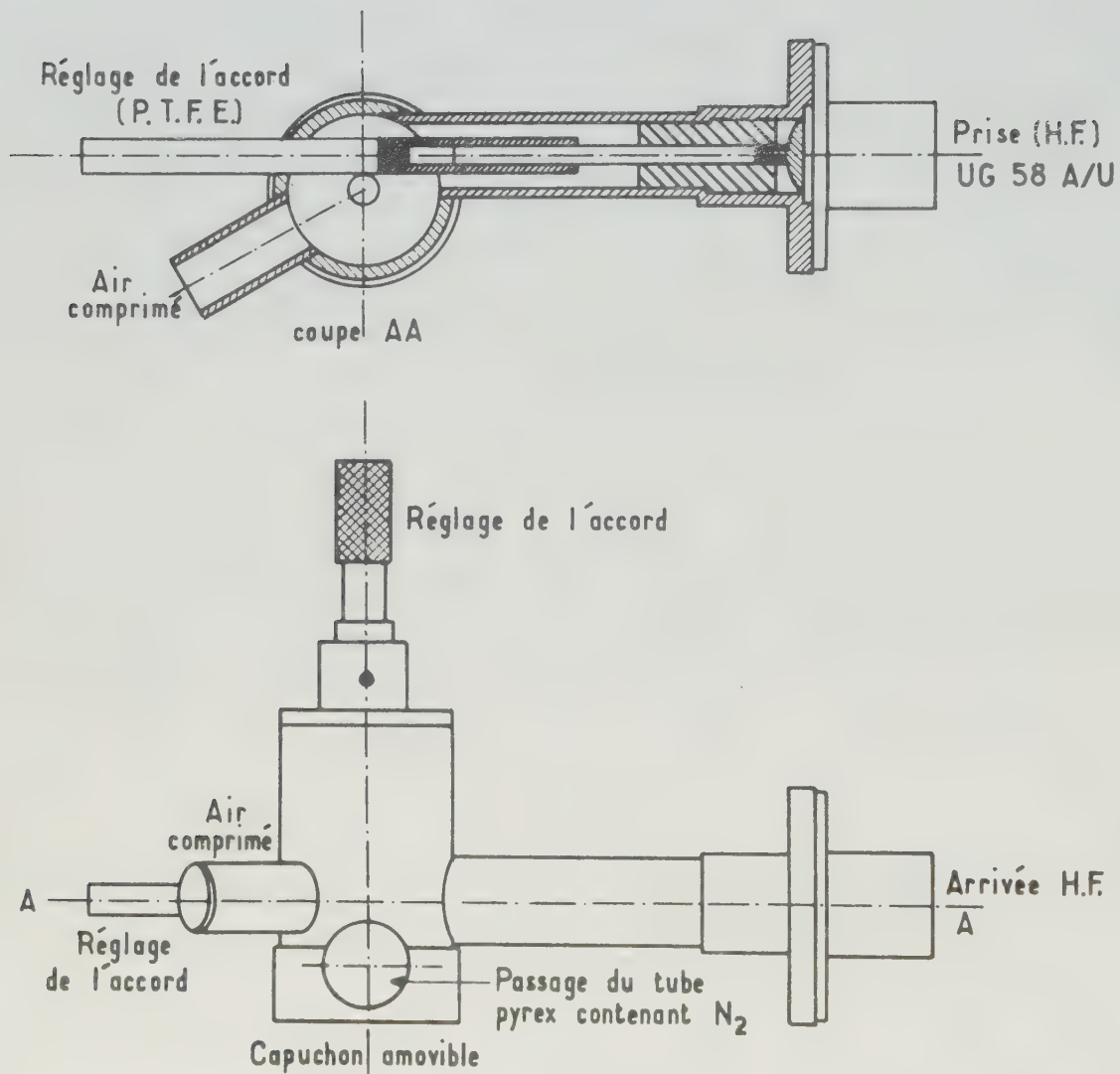


Figure. 6 - Schéma d'une cavité H.F.

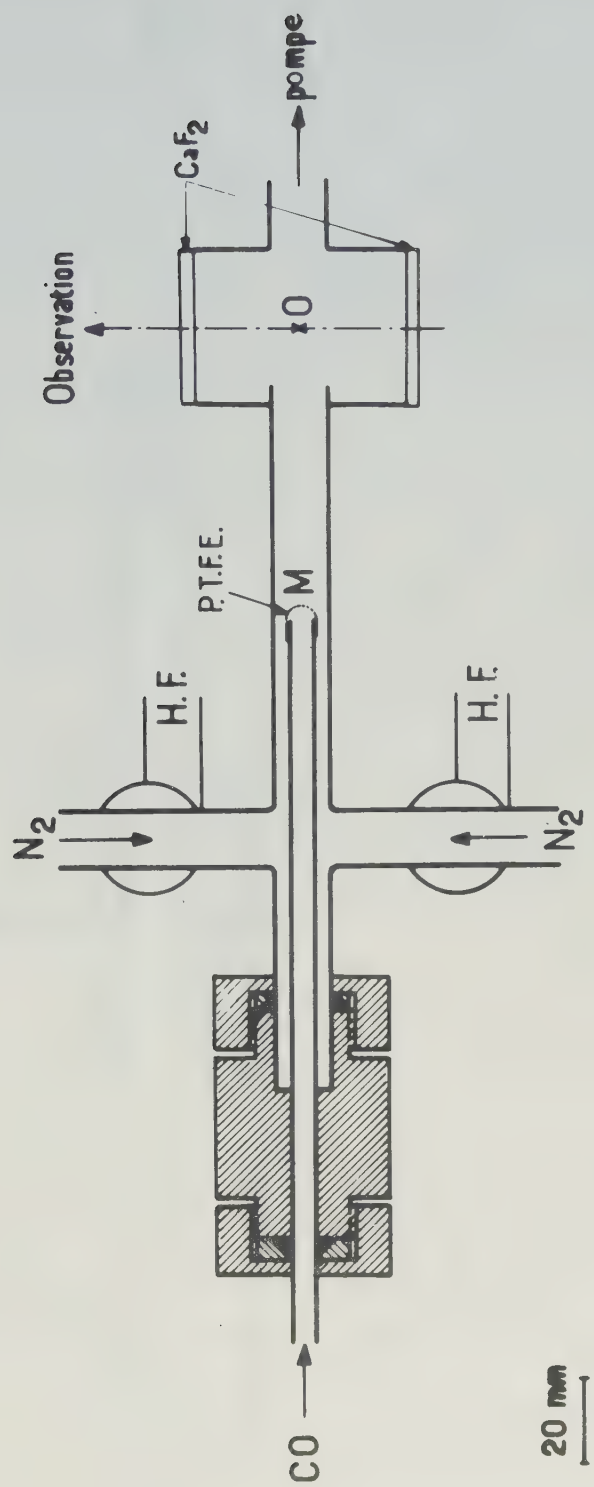


Figure. 7 - Cuve d'observation : type 1.

b) Description du montage :

L'ensemble du bâti à vide est en pyrex, les raccords souples étant simplement des tuyaux de caoutchouc à vide.

Excitation des gaz :

Deux cavités H.F. du type de celles (n° 5) décrite par Fehsenfeld, Evenson et Broida (²¹), schématisées sur la figure 6, permettent d'exciter l'azote passant dans un tube de pyrex de 14 mm de diamètre extérieur. Chaque cavité est alimentée par un générateur H.F. "E.F.I." 2450 MHz délivrant une puissance maximum de 200 watts. Nous utiliserons les générateurs à 80 % de leur puissance maximum, mais ne pouvons évaluer la puissance réellement utilisée pour l'excitation de l'azote, en effet, une énergie non négligeable est dissipée en chaleur dans les câbles et les cavités, lesquelles sont refroidies à l'air comprimé. Notons qu'il est indispensable de refroidir les cavités H.F. faute de quoi le pyrex fond au bout de quelques minutes.

Cuves d'observation :

Deux types de cuves d'observation ont été utilisées. Dans la cuve de "type 1" figure 7, l'oxyde de carbone arrive par un tube en pyrex placé au centre du flux d'azote activé ; un bon mélange est assuré grâce à un embout en téflon percé de trous et placé à l'extrémité du tube d'arrivée de CO. Le diamètre intérieur du tube d'arrivée de CO est 5 mm, le diamètre intérieur du tube d'azote est 12 mm. Comme le montrent les figures 7 et 11, le mélange azote-oxygène (ou l'azote seul) est excité par 2 cavités H.F. placées en parallèles. Les cavités H.F. ont une position fixe par rapport au tube d'azote. Dans la cuve de "type 2", figure 8, un injecteur plus pratique d'emploi a été réalisé : l'azote arrive au centre de cet injecteur et

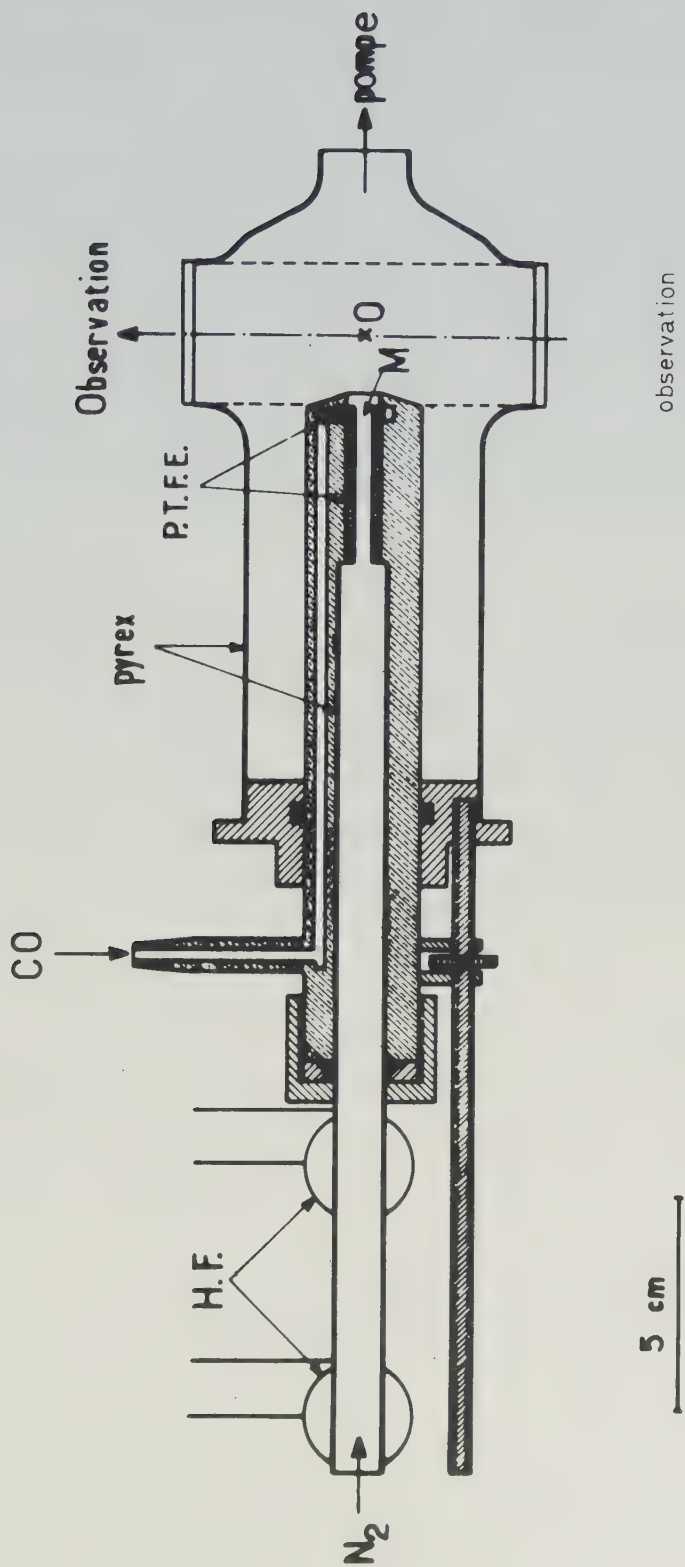


Figure. 8 - Cuve d'observation : type 2

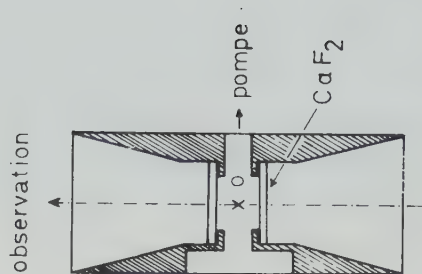


Figure. 9 - Dispositif pour limiter l'auto-absorption : ce dispositif était placé dans la cuve de type 2 (pointillés de la Figure 8).

et le mélange avec CO s'effectue à l'extrémité, CO passant à travers un cylindre en téflon percé de trous. L'embout dans lequel s'effectue le mélange est amovible ; il était pour certaines expériences de 5 mm de diamètre intérieur, pour d'autres de 8 mm. Dans ce deuxième montage les cavités H.F. étaient placées, en série, directement sur le tube d'arrivée d'azote ; elles étaient séparées par une distance de 7 cm, la distance des cavités au point de mélange des gaz était maintenue constante (23 cm de M jusqu'à mi-distance des deux cavités).

Dans ces deux montages nous appellerons O le centre de la cuve et M le point de mélange des gaz. O est aussi le point dont on fait l'image sur la fente d'entrée du spectrographe. Dans les deux montages on peut faire varier la distance OM . Pour la cuve de "type 1" l'erreur sur la mesure de OM est d'environ 1 mm, pour la cuve de "type 2", cette erreur est inférieure au 1/2 mm et le glissement s'effectue de façon à ce que l'injecteur reste parfaitement parallèle à l'axe de la cuve, ce qui est plus difficile à réaliser avec le premier montage.

Notons que dans les deux montages, et avant l'observation de l'émission de CO, les gaz activés ne sont en contact qu'avec du pyrex ou du téflon (P.T.F.E.) et non pas avec des parties métalliques. Le téflon était utilisé sous forme de film si nécessaire. Nous signalons ce fait car le métal, ici du laiton, est beaucoup plus efficace pour désexciter l'azote que le pyrex ou le téflon (*).

Pour certaines expériences on a ajouté à l'intérieur de la cuve du "type 2", un cylindre en dural, revêtu d'un film de téflon, et disposé

* Nous avons effectué une expérience de vibroluminescence de N_2O : l'émission totale décroissait quand, tout étant égal par ailleurs, une longueur de 10 cm du tube d'arrivée de l'azote activé était a) en téflon, b) en pyrex, c) en laiton, avec même diamètre intérieur.

suivant les pointillés de la figure 8, le schéma en est donné sur la figure 9. Ce dispositif permet de n'observer que l'émission au centre de la cuve. Ce cylindre est percé d'un double cône et les fenêtres au lieu d'être distantes de 8 cm sont distantes de 1 cm, ceci à pour but d'éviter l'autoabsorption et l'observation des molécules ayant séjourné longtemps dans la cuve, à cause de l'épanouissement du jet ; avec ce montage la plupart de ces molécules passent au dessus ou au dessous du cylindre et le jet seul passe au centre du cylindre entre les fenêtres.

Spectromètre :

Le spectromètre à réseau est équipé d'un prémonochromateur qui permet de séparer les ordres du réseau. Le montage optique est schématisé sur la figure 10 . On forme, grâce à une lentille L_2 l'image du point O sur le modulateur A qui se trouve à l'entrée du prémonochromateur. Un prisme en fluorine, réglé au minimum de déviation dans le visible, assure la séparation des ordres du réseau, un système de miroirs reforme l'image sur la fente d'entrée F_2 du spectrographe.

Le spectrographe est un montage de Czerny-Turner conçu par F. Legay d'après les calculs de Shafer Megill et Dropplemann (⁸⁴). Le réseau G est un Bausch et Lomb, 73,25 traits/mm, angle de "blaze" $63^\circ 26'$, de 20 cm de large et 10 cm de haut.

Les distances focales des miroirs d'entrée et de sortie sont respectivement 125 et 87 cm. Les fentes d'entrée F_2 et de sortie F_3 sont courbes, leurs rayons de courbures sont adaptés aux focales des miroirs, ils sont respectivement 7,5 cm et 5,25 cm . Ces fentes ont 5 cm de haut elles ont été réalisées par les Ets. Bouty. Le faisceau est replié à l'entrée et à la sortie du spectrographe grâce à deux petits miroirs plans, ceci afin que le système soit le moins "offaxis" possible. Le pouvoir séparateur égale au mieux $0,06 \text{ cm}^{-1}$ en absorption, dans nos expériences il était de

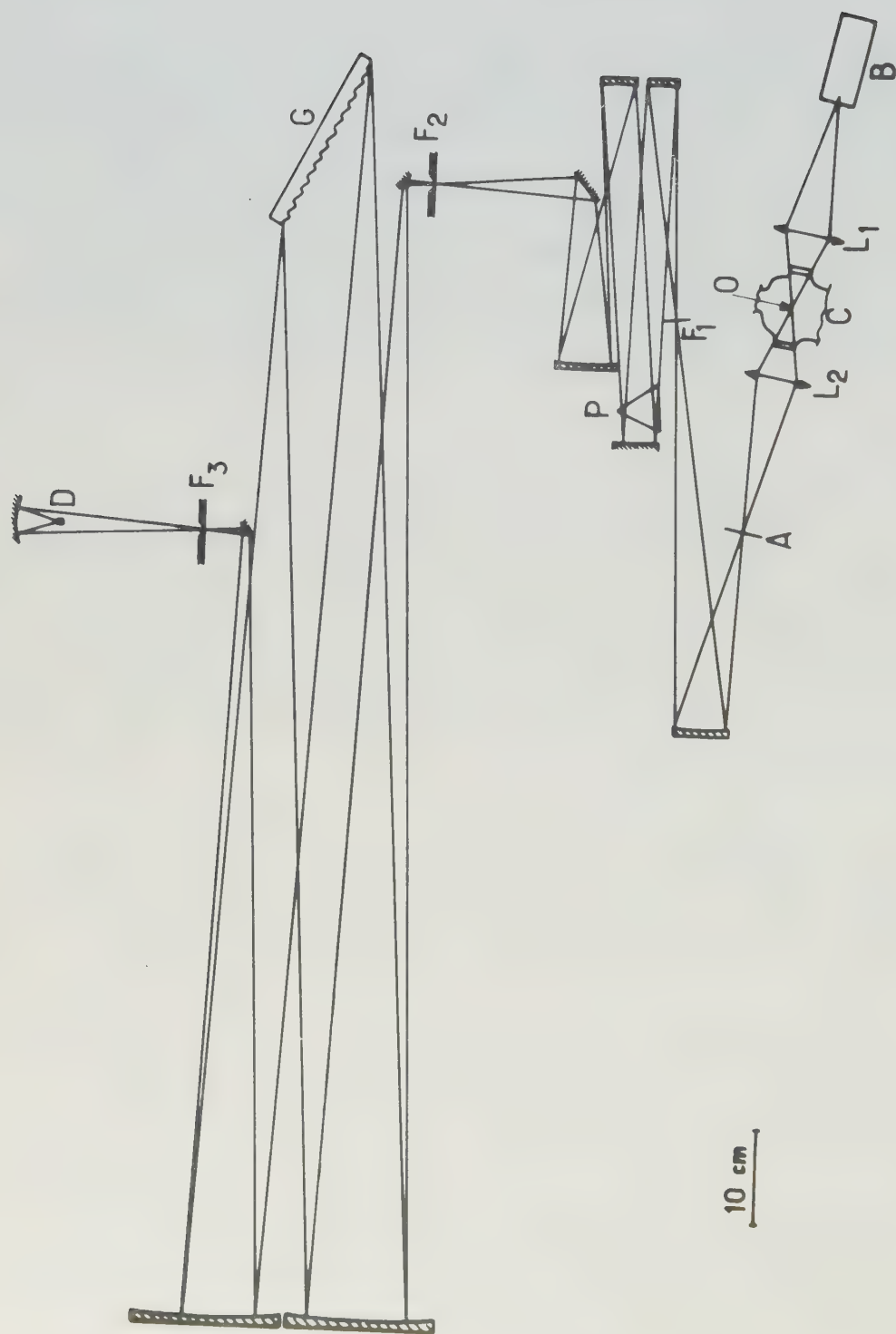


Figure. 10 - Schéma optique.

$0,15 \text{ cm}^{-1}$ environ, avec des fentes de 500 et 300 microns respectivement pour F_2 et F_3 .

Le spectromètre est placé dans une enceinte sous vide. Les fenêtres du spectrographe sont en fluorine ainsi que toutes les fenêtres et lentilles utilisées dans notre montage. L'utilisation du spectrographe est donc possible de l'infrarouge proche jusqu'à 7 microns, ce qui est suffisant pour nos expériences.

L'ouverture des fentes est assurée par des moteurs à ferrites, placés sous vide. Le prémonochromateur peut être placé sous atmosphère d'azote.

Détecteur :

Le détecteur D utilisé était :

- 1°) dans la région de la bande fondamentale de CO, un détecteur au PbSe refroidi à la température de l'azote liquide par détente d'azote sec sous une pression de 100 kg/cm^2 .
- 2°) Dans la région de la bande harmonique, un détecteur au PbS refroidi à la carboglace.

Amplification :

Le signal est modulé à la fréquence de 800 Hz par un modulateur A à pales. Le détecteur est polarisé grâce à une pile de 100 volts, le signal est amplifié par un préamplificateur P.A.R. - C R 4 et un amplificateur à détection synchrone, P.A.R. J B 4. Une petite bobine à noyau aimanté, placée derrière les pales, en fer, du modulateur donne le signal de référence à l'amplificateur. Le signal de sortie est envoyé sur un enregistreur à plume (M.E.C.I.).

Etalonnage de l'énergie :

Un four électrique utilisé comme corps noir : B a été réalisé. Il est placé derrière la cuve d'émission et une lentille en fluorine L_1 en fait l'image au point O. Le chemin optique du faisceau lumineux issu du corps noir est le même que celui de la vibroluminescence. Un cache permet de masquer le corps noir, entre L_1 et la cuve, quand on ne veut pas en observer l'émission. On enlève le cache entre 2 raies d'émission de CO de façon à enregistrer l'émission du corps noir. La température du corps noir est mesurée à l'aide d'un thermocouple. Le corps noir est alimenté par l'intermédiaire d'un stabilisateur de tension qui donne une bonne stabilité de la température (dérive lente de moins de 1° à l'heure).

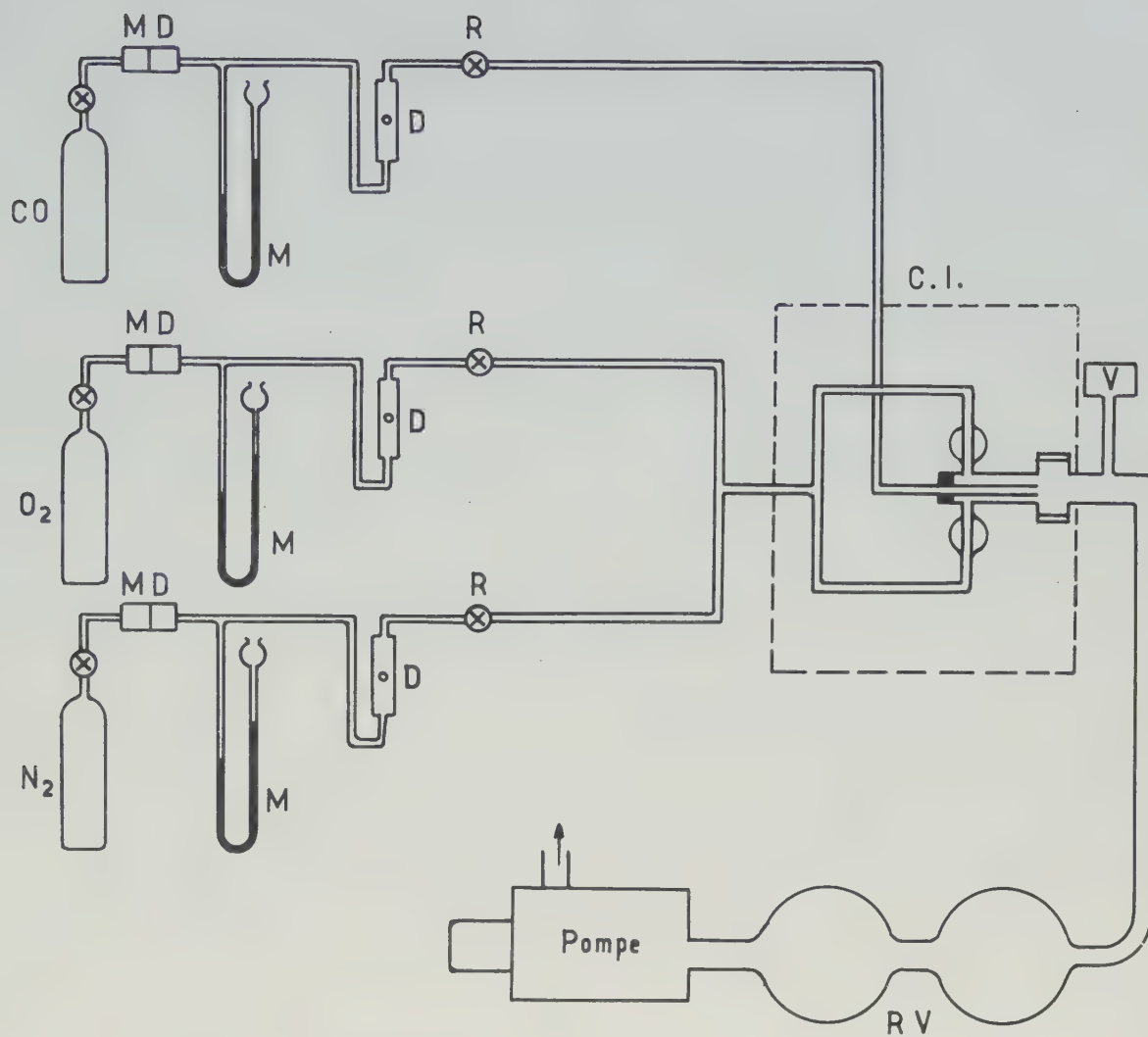
Gaz :

Le pompage des gaz était assuré par deux pompes Alcatel, la première de débit $25 \text{ m}^3/\text{h}$ et la deuxième de $100 \text{ m}^3/\text{h}$, toutes deux à double étage. Le vide limite du système était meilleur que 0,01 torr. On a employé la première pompe seule ou les deux ensembles.

Le schéma de principe du montage expérimental, sauf l'optique, est représenté sur la figure 11.

Les gaz étaient admis dans le bâti en pyrex par des robinets à aiguille (Edwards), les débits étaient mesurés à l'aide de débimètres à billes, chaque débimètre étant équipé d'un manomètre à mercure permettant de faire la correction de pression.

La pression totale dans le bâti était mesurée à l'aide d'une jauge à mercure de type vacustat (Edwards). Dans certaines expériences, celles effectuées à grand débit, une importante perte de charge a rendu nécessaire l'étalonnage de la pression à l'extrémité de l'injecteur, en absence de CO,



- | | |
|----|--|
| MD | Manodétendeur |
| M | Manomètre à mercure |
| D | Débitmètre |
| R | Robinet à aiguille |
| V | Vacustat à mercure |
| RV | Réserve de vide |
| CI | Ensemble cuve-injecteur : ici type 1 (détails fig. 7)
qu'on peut remplacer par type 2 (détails fig. 8 et 9) |

Figure. 11 - Schéma du montage expérimental.

en fonction de la pression en aval de la cuve.

Les gaz sont fournis par la Cie "L'Air Liquide", leurs puretés sont les suivantes :

CO	99,995	%
N ₂	99,997	%
O ₂	99,98	%

Cependant deux expériences effectuées, exactement dans les mêmes conditions, l'une avec l'azote R l'autre avec l'azote très pur, ayant donné des spectres exactement superposables, nous avons utilisé surtout l'azote R.

c) Aspect du phénomène :

L'azote pur, activé, donne la post-luminescence jaune très intense, celle-ci remplit toute la canalisation jusqu'à la pompe. Quand on ajoute à l'azote des traces d'oxygène, cette luminescence devient plus blanche et reste très vive, si on ajoute beaucoup d'oxygène (5 % dans N₂) elle s'éteint complètement.

Quand on ajoute CO dans l'azote activé, la luminescence jaune diminue, ou même disparaît selon la concentration de CO employée. Une faible partie de CO se décompose dans l'azote activé et, après quelques heures de fonctionnement, nous observons un dépôt brun à la sortie de la cuve de "type 1". Nous n'avons pas observé de dépôt dans la cuve de "type 2" probablement parce que les débits utilisés étaient beaucoup trop grands. On peut attribuer la présence de ce dépôt brun à la décomposition de CO, comme le montrent les expériences de Taïeb et Legay (⁹⁰) probablement par la réaction :



C H A P I T R E I V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

A - RESULTATS EXPERIMENTAUX DANS LA REGION DE LA BANDE FONDAMENTALE.

INTERPRETATION.

1°) Mesures des intensités :

=====

Le spectre de vibroluminescence obtenu est constitué par un ensemble de raies de vibration-rotation des transitions vibrationnelles de la bande fondamentale ($v' - v = 1$) allant de $1 \rightarrow 0$ à $6 \rightarrow 5$, pour les transitions plus élevées le rapport signal/bruit est trop faible pour que l'enregistrement puisse être utilisé.

Nous pouvons calculer les fréquences des raies de vibration-rotation à l'aide des équations I.65, 67, 69 et des constantes vibrationnelles et rotationnelles de Rank et coll. données dans la table III. Ceci nous permet d'identifier toutes les raies et nous n'avons pas cherché à les étalonner directement car ces fréquences calculées rendent très bien compte de notre spectre.

Un large extrait d'un des spectres analysés est porté sur la figure 12, sur ce spectre les émissions marquées () sont celles du corps noir employé pour l'étalonnage des intensités. Le réglage du prémonochromateur change au cours du spectre et c'est pourquoi il est nécessaire de mesurer fréquemment l'énergie émise par le corps noir, d'autant plus que

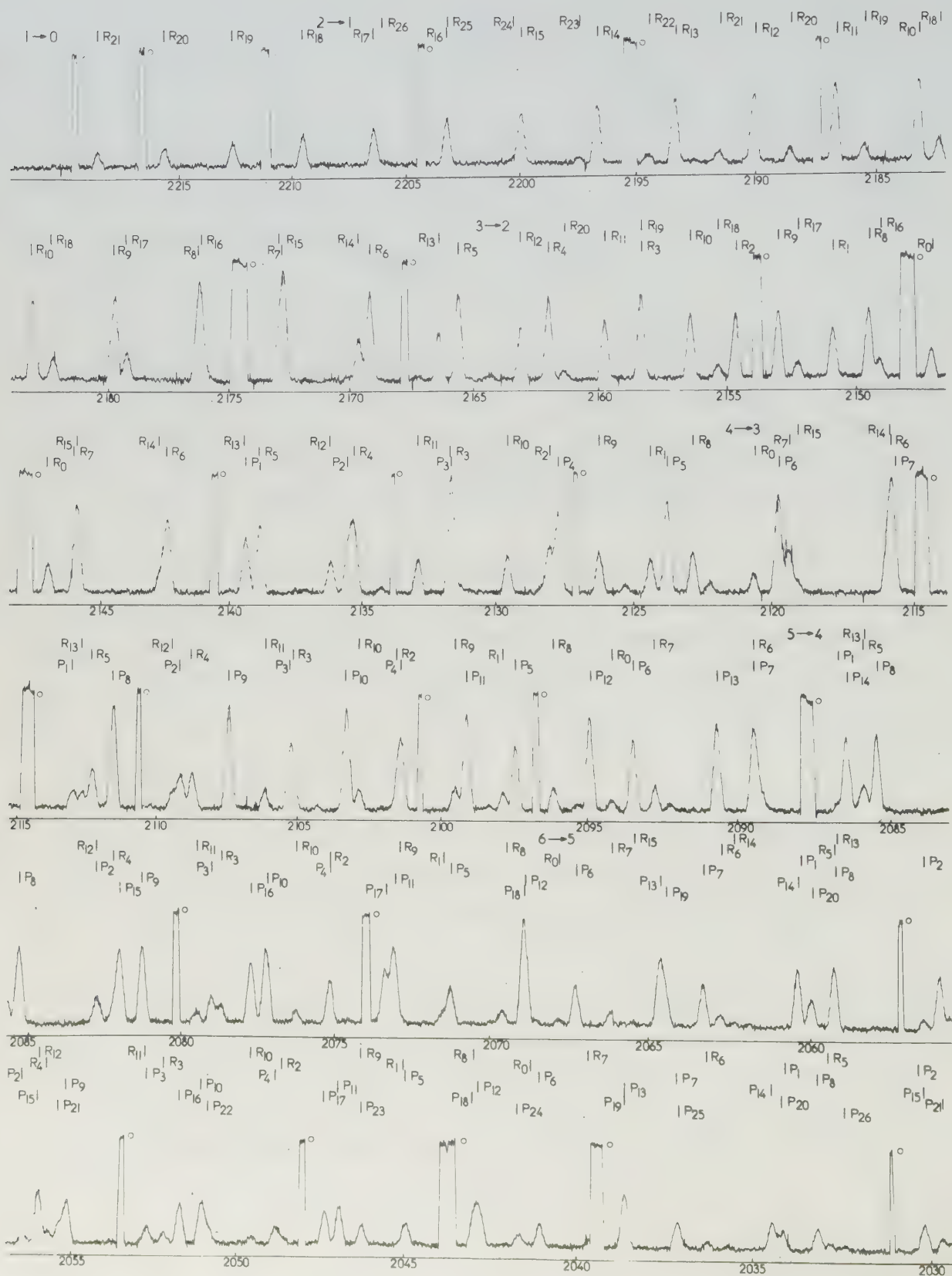


Figure. 12 - Spectre de vibroluminescence de CO :

région de la bande fondamentale.

cela nous permet de tenir compte :

- 1) de la variation de transmission du système optique en fonction de la fréquence,
- 2) d'éventuelles fluctuations de la sensibilité du détecteur.

La surface de chaque raie est mesurée, en supposant que les raies sont triangulaires, ce qui est une très bonne approximation dans notre cas. Pour chaque raie, on détermine la dispersion du spectrographe à la fréquence donnée, et l'intensité calculée par rapport à celle du corps noir.

Nous n'avons pas mesuré les intensités des raies superposées à d'autres raies car de telles mesures étaient trop entachées d'erreur pour être utiles.

2°) Distribution des populations rotationnelles :
=====

L'intensité d'une raie correspondant à la transition $v', J \rightarrow v, J$, que nous avons évaluée expérimentalement est donnée par l'équation I.78. Nous avons négligé l'interaction vibration-rotation en faisant $F_{v', J', v, J} = 1$ dans l'équation I.78, ceci est licite dans la bande fondamentale, car ce terme, qui croît linéairement avec J , peut être évalué à environ 1,009 ⁽²⁸⁾ pour $J = 20$, c'est la plus grande valeur de J que nous ayons observé et ce facteur est très voisin de l'unité, comparé aux erreurs expérimentales sur les mesures d'intensité.

Dans l'équation I.82 donnant les carrés des éléments de matrice vibrationnels nous avons fait $f_1(v) = 1$. En tenant compte de ces simplifications et en utilisant I.82 et la notation suivante :

$$\text{IV.1} \quad a_{v'} = \text{Log} \left(\frac{64\pi^4 c}{3 Q_R} |R_0^1|^2 \right) + \text{Log } v' + \text{Log } n_{v'}$$

Nous avons pris $|R_0^1|^2 = 1,061 \cdot 10^{-38}$ C.G.S. ⁽³⁶⁾

L'équation I.78 peut s'écrire :

$$\text{IV.2} \quad \text{Log} \frac{I_{v'J',vJ}}{v_{v'J',vJ}^4 S_{J'J}} = a_{v'} - J'(J' + 1) \frac{B_{v'} hc}{k T_R}$$

Le facteur $a_{v'}$ est constant pour une transition $v' \rightarrow v$ donnée, ses deux derniers termes seulement dépendent de la transition envisagée.

Pour chaque raie, on connaît $v_{v'J',vJ}$ et $S_{J'J}$ (I.66,68,73) et ayant mesuré $I_{v'J',vJ}$,

on peut tracer la courbe $\text{Log} \frac{I_{v'J',vJ}}{v_{v'J',vJ}^4 S_{J'J}}$ en fonction de $J'(J'+1)$

pour chaque transition vibrationnelle $v' \rightarrow v' - 1$ du spectre : nous l'appellerons "courbe de rotation". Si l'équation IV.2 est vérifiée ces "courbes de rotation" sont des droites dont la pente est inversement proportionnelle à la température de rotation T_R . C'est ce que l'on observe Figure 13 pour les faibles pressions de CO, ou, plus exactement, pour les faibles produits $p_{\text{CO}} \cdot x$, x étant l'épaisseur de la cuve d'absorption (longueur du chemin optique dans le mélange CO-N₂). Les températures de rotation observées sont toujours voisines de 400 °K.

Cependant quand la pression de CO est plus forte, il se produit un phénomène d'auto-absorption, l'émission de CO est ré-absorbée par CO lui-

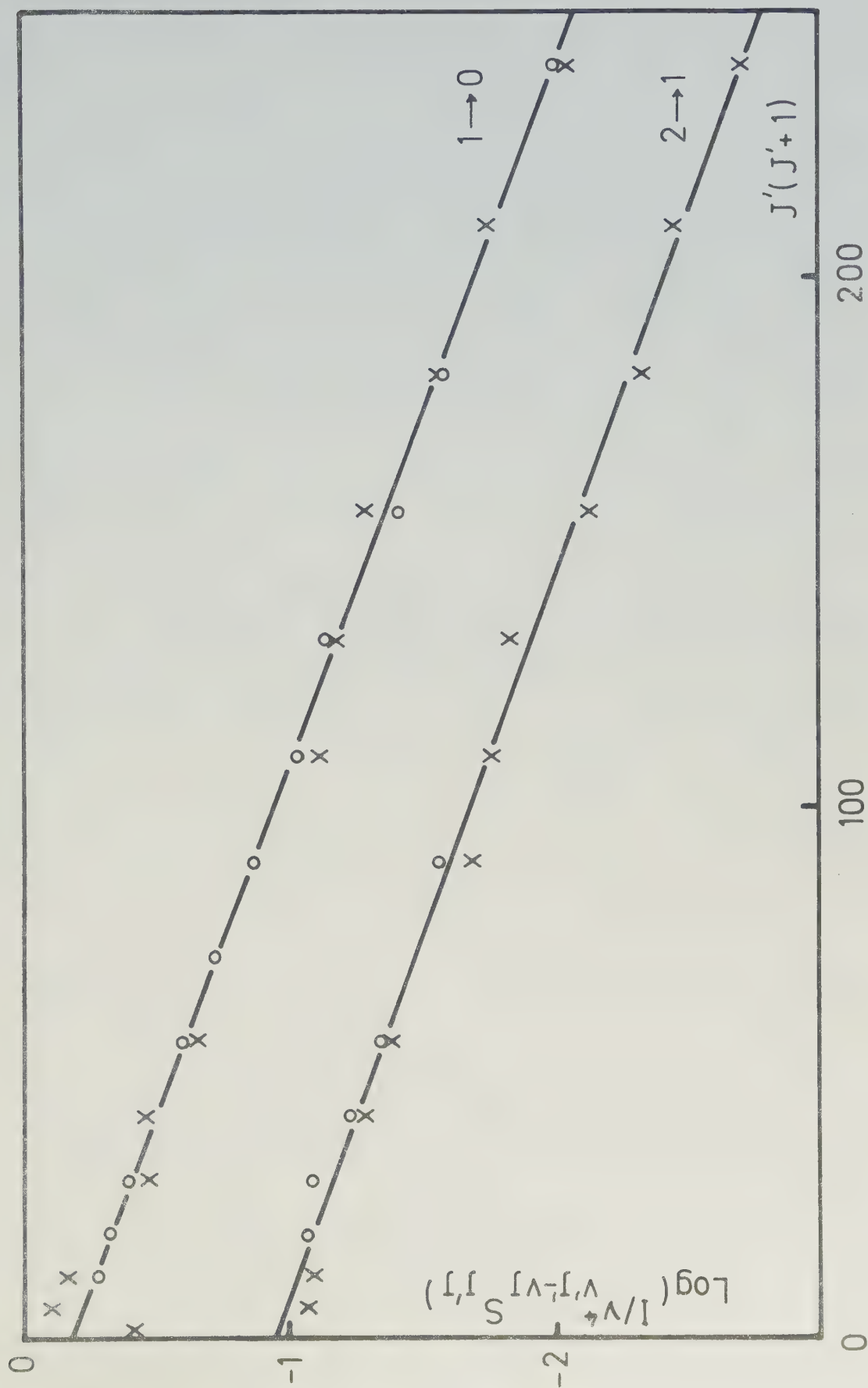


Figure. 13 - Courbes de rotation en absence d'auto-absorption. $p_{\text{CO}} = 0,15 \text{ cm.torr.}$

même . La cuve de type 1 qui avait une épaisseur de 5 cm donnait un assez fort effet d'auto-absorption et c'est pourquoi dans la cuve de type 2 de 8 cm d'épaisseur nous avons été conduit à introduire un diaphragme qui ramène cette épaisseur au centre à 1 cm seulement. Cela nous a permis de négliger l'auto-absorption . Dans les expériences avec la cuve de type 1 et pour les plus fortes pressions de CO il nous a fallu faire une correction d'auto-absorption pour évaluer les températures de rotation.

3°) Auto-absorption :

=====

a) Coefficient d'absorption :

Pour faire la correction d'auto-absorption dans une raie, il est d'abord nécessaire de connaître le coefficient d'absorption . Le coefficient d'absorption $k(\nu)$ en cm^{-1} est relié au coefficient d'absorption intégré sur toute la raie S en $\text{cm}^{-2} \text{ atm.}^{-1}$, pour une forme de raie Doppler, par la relation suivante :

$$\text{IV.3} \quad k(\nu) d\nu = a e^{-\frac{m_{\text{CO}} c^2}{2kT \nu_0^2} (\nu - \nu_0)^2} d\nu$$

$$\text{IV.4} \quad \text{où} \quad a = p_{\text{CO}} S \sqrt{\frac{m_{\text{CO}} c^2}{2\pi kT \nu_0^2}} \quad \text{en cm}^{-1}$$

p_{CO} est la pression de CO en atm.,

ν_0 la fréquence en cm^{-1} au centre de la raie considérée.

L'hypothèse d'une forme de raie Doppler n'est valable que pour les faibles pressions totales, elle constitue, néanmoins une bonne approximation dans notre cas.

Soit P le coefficient d'absorption sans dimension :

$$\text{IV.5} \quad P = ax$$

x étant l'épaisseur absorbante en cm.

On peut relier le produit $p_{CO} S$ au coefficient d'Einstein d'absorption induite $B_{VJ}^{v'J'}$ (72) :

$$\text{IV.6} \quad p_{CO} S = \int_{\Delta\nu} k(\nu) d\nu = \frac{h\nu_0}{c} n_{VJ} B_{VJ}^{v'J'} \left(1 - \frac{n_{v'J'}}{n_{VJ}} \cdot \frac{2J+1}{2J'+1} \right)$$

où n_{VJ} est le nombre de molécules dans l'état défini par les nombres quantiques v et J. On obtient ainsi d'après IV.4,5,6 :

$$\text{IV.7} \quad P = h n_{VJ} B_{VJ}^{v'J'} \left(1 - \frac{n_{v'J'}}{n_{VJ}} \frac{2J+1}{2J'+1} \right) \sqrt{\frac{n_{CO}}{2\pi kT}} x$$

Pour la correction d'auto-absorption, qui n'est nécessaire que pour les transitions $1 \rightarrow 0$ et $2 \rightarrow 1$, nous considérerons que les répartitions des populations vibrationnelles et rotationnelles sont Boltzmaniennes et en conséquence :

$$\text{IV.8} \quad n_{VJ} = n_V \frac{2J+1}{Q_R} e^{-B_V J(J+1) \frac{hc}{kT_R}}$$

où Q_R est la fonction de partition de rotation (I.76-77).

$$\text{IV.9} \quad \text{avec } n_V = \frac{n}{Q_V} e^{-G_0(v) \frac{hc}{kT_V}} = n_0 e^{-G_0(v) \frac{hc}{kT_V}}$$

où $G_0(v) = G_V - G_0$ (eq. I.65)

n est le nombre total de molécules,

n_0 est le nombre de molécules dans l'état fondamental $v = 0$

T_v la température de vibration, nous verrons par la suite comment la déterminer,

Q_v la fonction de partition de vibration

$$IV.10 \quad Q_v = \sum_v g_v e^{-\frac{hc}{kT_v} G_0(v)} \quad \text{et pour une molécule diatomique } g_v = 1.$$

Pour une molécule diatomique le coefficient d'Einstein $B_{vJ}^{v'J'}$ d'absorption induite est relié aux éléments de matrice de vibration et de rotation (⁷²) par :

$$IV.11 \quad B_{vJ}^{v'J'} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{|R_v^{v'}|^2 S_{JJ', F_{v'J'}, vJ}}{(2J+1)}$$

En utilisant les relations IV.9, IV.10, IV.11, I.82 (avec $f_1(v) = 1$), I.73, IV.8, I.77, en négligeant l'interaction vibration-rotation ($F_{v'J', vJ} = 1$) et en utilisant la notation en m définie par I.64 l'équation IV.7 s'écrit :

$$IV.12 \quad P(m) = \frac{8\pi^3}{3h} \frac{B_v + B_{v'}}{2} \frac{hc}{kT_R} \sqrt{\frac{m_{CO}}{2\pi k T_R}} v' |R_0^1|^2 |m| \frac{n}{Q_v} \left[e^{-G_0(v) - \frac{hc}{kT_v}} e^{-B_v m(m-1) \frac{hc}{kT_R}} e^{-G_0(v') \frac{hc}{kT_v}} e^{-B_{v', m(m+1)} \frac{hc}{kT_R}} \right] \times$$

où on a remplacé dans Q_R le B_v par la moyenne $\frac{B_v + B_{v'}}{2}$.

Nous avons fait le calcul numérique, à l'ordinateur, de ce coefficient $P(m)$ (IV.12) pour $p_{CO} \cdot x = 1$ torr.cm en fonction de m . Ainsi connaissant p_{CO}^* et x , on peut déduire $P(m)$ pour chaque raie.

b) Correction d'auto-absorption :

Pour calculer cette correction nous avons utilisé la méthode décrite par Mitchell et Zemansky (⁶⁴). Le modèle simple suivant a été utilisé : la cuve est divisée en 2 parties : la région centrale d'épaisseur x_1 qui contient le gaz "émetteur" de radiation, à la température vibrationnelle T_{v_1} et une région périphérique d'épaisseur x_2 supposée non émettrice et contenant le gaz absorbant à la température de vibration T_{v_2} (figure 14). Ces deux régions sont caractérisées par les coefficients d'absorption sans dimension $P_1(m)$ et $P_2(m)$ donnés par l'équation IV.12.

En utilisant la méthode de calcul de Mitchell et Zemansky (⁴⁵) et si on appelle $I(m)$ l'intensité réelle d'émission d'une raie et $I_0(m)$ l'intensité qu'aurait cette raie si il n'y avait pas d'auto-absorption, c'est à dire celle qui doit rentrer dans l'équation IV.2 pour que la "courbe de rotation" soit une droite ; il vient :

$$IV.13 \quad \frac{I(m)}{I_0(m)} = \frac{1}{P_1(m)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! \sqrt{n}} \left[P_2^n(m) - (P_1(m) + P_2(m))^n \right]$$

Pour chaque raie des transitions $1 \rightarrow 0$ et $2 \rightarrow 1$ si nécessaire, on calcule ainsi l'intensité $I_0(m)$ (ou $I_{v,J',vJ}^0$) et on obtient alors une

* connaître p_{CO} ou n est équivalent.

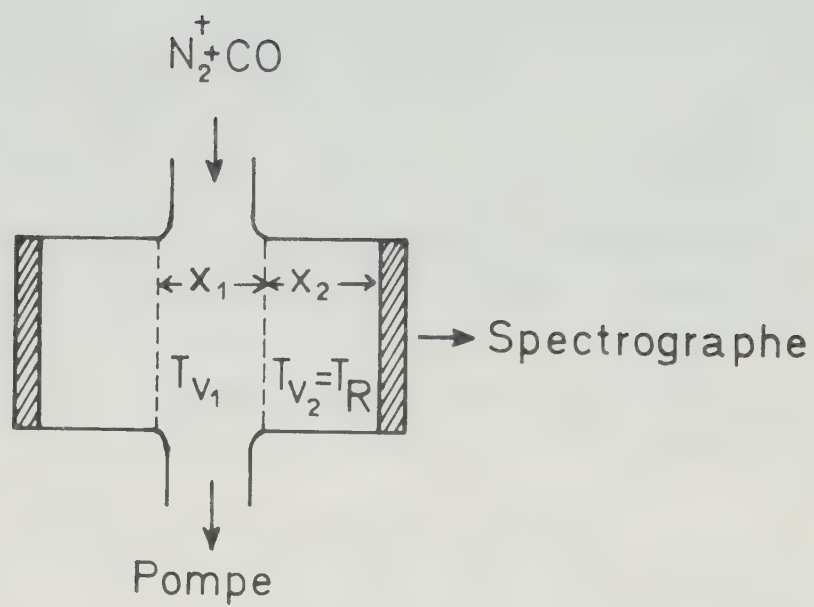


Figure. 14 - Schéma de principe pour le calcul de l'auto-absorption.

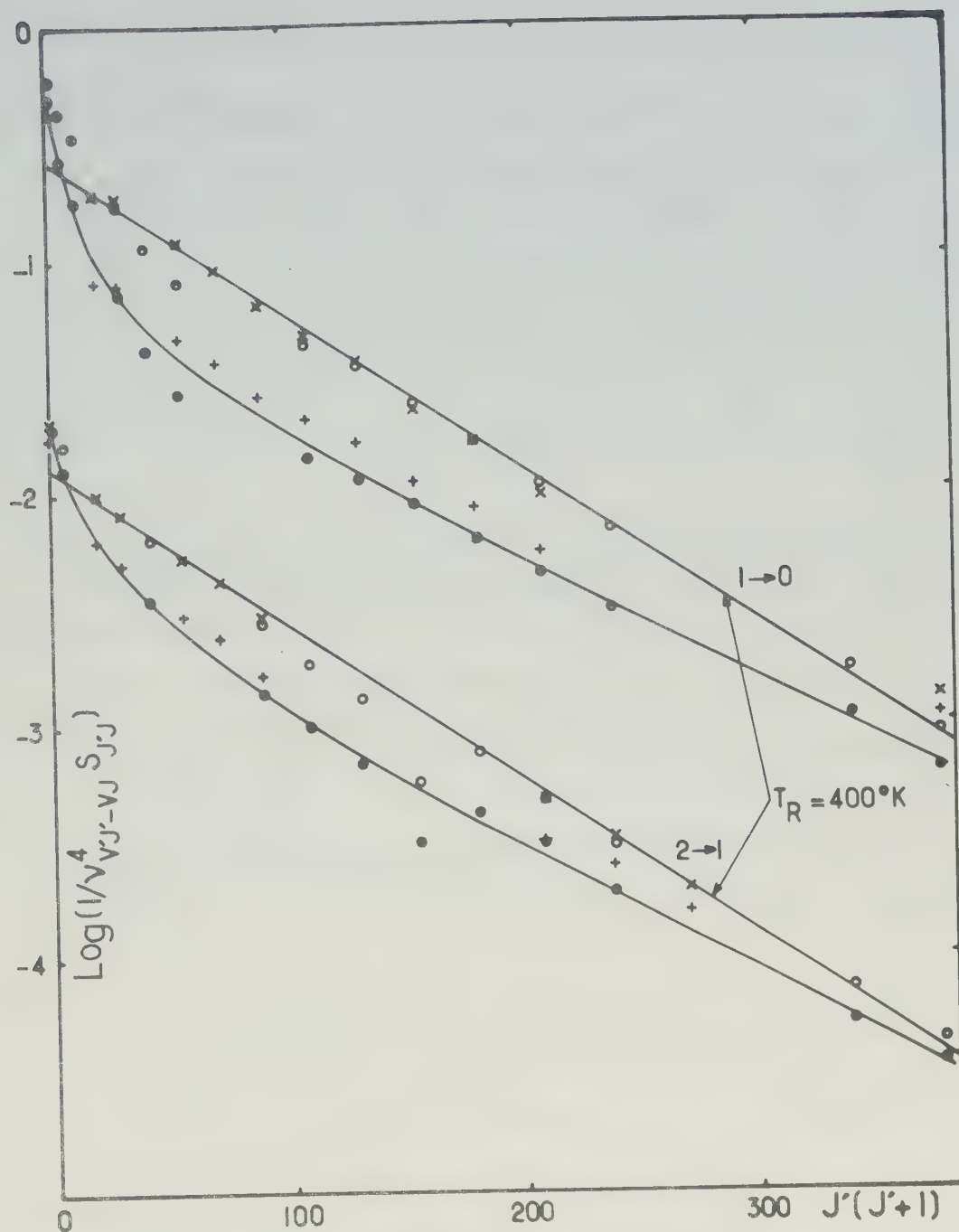


Figure. 15 - Courbes de rotation en présence d'auto-absorption, et après correction.

● R + P : points expérimentaux non corrigés de l'auto-absorption,
 ○ R X P : les mêmes points, corrigés de l'auto-absorption.
 $P_{CO} \times = 1,92 \text{ cm.torr}$, $\theta_1 = 2100 \text{ }^\circ\text{K}$.

"courbe de rotation" corrigée de l'auto-absorption de façon approximative.

Dans la cuve d'émission de type 1, et avec les débits donnés par la pompe de $25 \text{ m}^3/\text{h}$, la cuve toute entière semble remplie de gaz vibrationnellement excité et, pour la correction nous faisons alors $x_2 = 0$ donc $P_2(m) = 0$ et l'équation IV.13 se simplifie et devient :

$$\text{IV.14} \quad \frac{I(m)}{I_0(m)} = \sum_{n=1} \frac{(-1)^{n-1} P_1^{n-1}(m)}{n! \sqrt{n}}$$

Pratiquement on détermine la température de vibration T_{v_1} approximativement, car on la calcule avec des courbes de rotation entachées d'erreurs par l'auto-absorption, on suppose $T_{v_2} = T_R$ et on calcule ensuite la correction à apporter sur chaque raie. La figure 15 montre une telle correction effectuée dans des conditions particulièrement mauvaises car l'auto-absorption y est une des plus fortes que nous ayons obtenue.

Un critère pour juger de la qualité de la correction, consiste en ce que les points de la courbe de rotation correspondants aux branches P et R doivent se trouver sur la même droite.

4°) Distribution des populations vibrationnelles :

=====

a) Evaluation de $\text{Log } n_v$, d'après les expériences :

Pour chaque transition $v' \rightarrow V$ d'un spectre on trace la "courbe de rotation", on la corrige de l'auto-absorption si nécessaire. D'après l'équation IV.2, cette courbe a pour ordonnée à l'origine a_v ; or a_v est lié à $\text{Log } n_v$, par la relation IV.1 où tous les autres paramètres sont connus.

De la détermination expérimentale des a_v , pour les "courbes de rotation" correspondant à toutes les transitions $v' \rightarrow v$ d'un spectre, on peut déduire les populations n_v , des niveaux v' observés.

Si la distribution des populations vibrationnelles était Boltzmanienne à la température T_v , la population n_v du niveau v serait donnée par la relation IV.9 et on aurait :

$$\text{IV.15} \quad \text{Log } n_v = - G_0(v') \frac{hc}{kT_v} + \text{constante}$$

et la courbe donnant $\text{Log } n_v$, en fonction de $G_0(v')$, que nous appelons "courbe de vibration", serait une droite de pente inversement proportionnelle à la température de vibration T_v .

b) Résultats expérimentaux :

Dans les spectres pris en 1964 (⁵⁷) à faible résolution, il semblait que cette courbe soit une droite car nous n'observions alors que des transitions $v' \rightarrow v'-1$ jusqu'à $v' = 3$ ou 4 et les mesures d'intensité étaient très imprécises sur $v' = 4$, elles étaient à la limite de la sensibilité de nos expériences ; nous avons donc pensé à l'époque que la distribution vibrationnelle était Boltzmannienne et à 4000 °K (pour des pressions totales de 7 torr environ). Au contraire les nouvelles expériences faites dans de bien meilleures conditions, donnent toutes des courbes telles que celles données par la figure 16. On voit donc que l'équilibre n'est pas Boltzmannien.

Sur cette figure nous avons porté $\text{Log } \frac{n_v}{n_0}$ mais comme expérimentalement nous ne pouvons pas mesurer n_0 , cette population est obtenue par extrapolation ce qui n'a aucune importance puisque nous ne nous intéressons qu'à la forme des courbes. Les conditions expérimentales correspondant

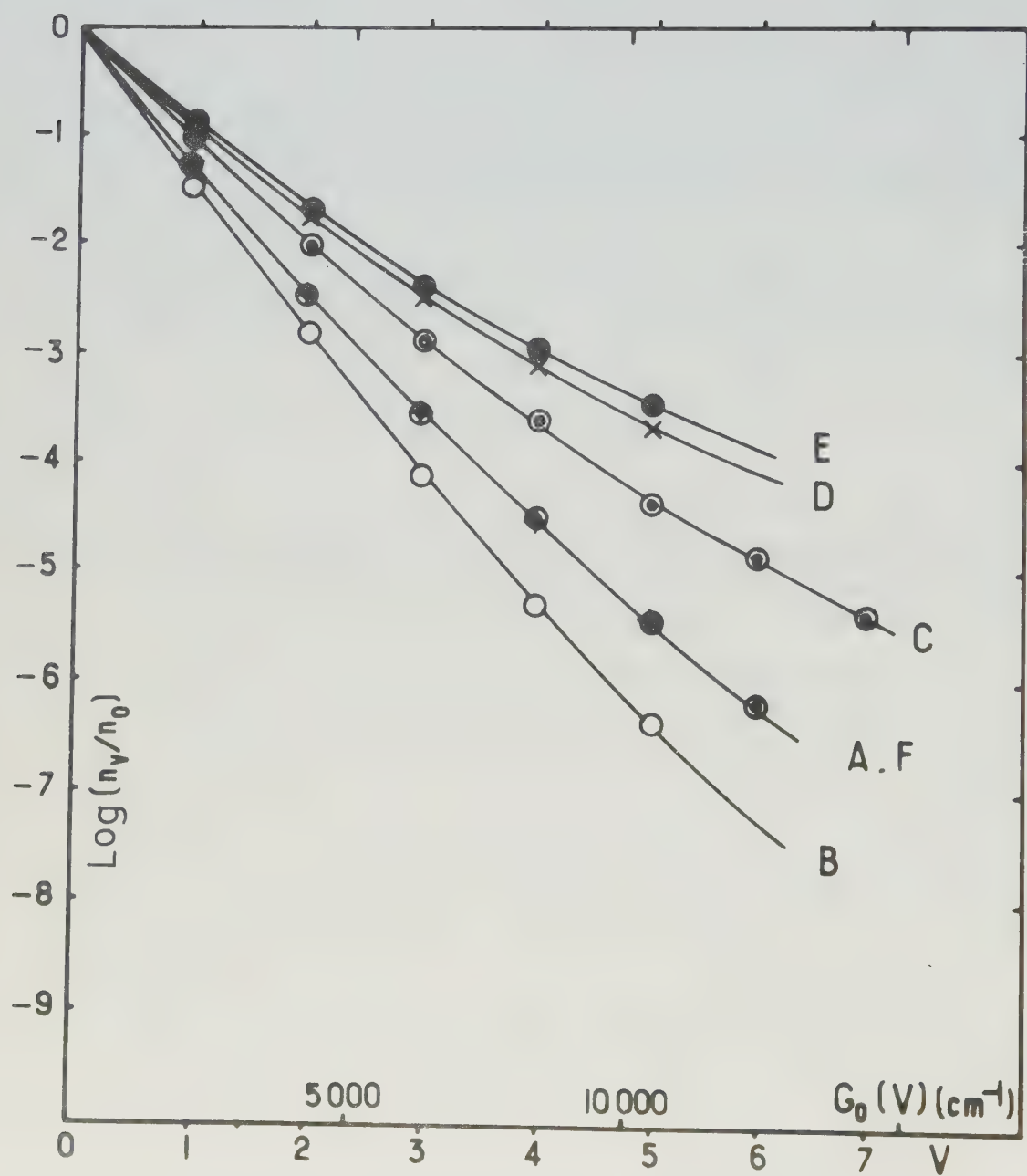


Figure. 16 - Distribution des populations vibrationnelles pour les conditions expérimentales données (table VI) :

○ A , ○ B , ⊙ C , × D , ● E , + F

TABLE VI

PARAMETRES VIBRATIONNELS DANS DIVERSES CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Références des expériences	type de cuve (^a)	Distance OM en mm	Temps de parcours de OM en μ s	Pression des gaz			Parametre vibrationnel de Treatnor θ_1 en °K
				P _{N₂}	P _{CO}	P _{O₂}	
A	1	12	220	5,90	0,295	0,005	2400
B	1	12	220	5,90	0,295	0	2100
C	1	12	220	5,90	0,12	0,005	2900
D	1	12	220	5,96	0,03	0,005	3400
E	2 ^b	105,5	810	1,80	0,13	0	3500
F	2 ^c	34,5	145	10,36	0,24	0,009	2400

a) : La cuve de type 1 est représentée sur la figure 7, celle de type 2 sur la figure 8

b) : Diamètre de l'injecteur 8 mm

c) : Diamètre de l'injecteur 5 mm.

aux expériences de la figure 16 sont données dans la table VI.

c) Comparaison expériences-théorie :

Les équations I.60,61 donnant la répartition des populations vibrationnelles pour une distribution de type "Treanor" peuvent s'écrire :

$$\text{IV.16} \quad \text{Log} \frac{n_v}{n_0} = - \frac{vE_1}{k} \left(\frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{T} \right) - \frac{E_v}{kT}$$

Pour CO nous connaissons $E_1 = hc \nu_{1 \rightarrow 0}$ et $E_v = hc G_v^0$,

nous supposons que la rotation est en équilibre avec la translation donc $T = T_R$, et, T_R est déterminé expérimentalement par les courbes de rotation, alors nous déterminons θ_1 : le paramètre vibrationnel de Treanor tel que la courbe théorique s'ajuste au mieux aux points expérimentaux. Ces courbes théoriques sont également portées sur la figure 16 et les valeurs de θ_1 correspondantes sont portées dans la table VI. Le diamètre des points expérimentaux représente l'erreur expérimentale maximum sur la valeur de $\text{Log} \frac{n_v}{n_0}$.

On peut calculer le nombre X de quanta de vibration contenu, en moyenne, dans une molécule de CO :

$$\text{IV.17} \quad X = \frac{\sum_v v n_v}{n} \quad \text{avec} \quad n = \sum_v n_v$$

où les n_v sont donnés par I.60,61, ayant déterminé θ_1 par comparaison à l'expérience on peut en déduire X, pour cela on limite arbitrairement la somme à $v = 12$ car au delà la théorie, ne tenant pas compte de la désexcitation V-T, surestime les populations.

Nous avons comparé nos résultats à ceux de Fisher et Kummier (²⁴) p.1091, figure 4), ils calculent ce qu'ils appellent "temperature de Boltzmann réarrangée" c'est à dire la température de Boltzmann qui donnerait la même énergie que celle emmagasinée par CO en quasi-équilibre de Treanor. Nos paramètres étant différents des leurs, nous avons communiqué à E.K. Fisher nos paramètres pour les expériences AC et D et il a effectué les calculs théoriques correspondants ; les courbes théoriques qu'il avait publiées auparavant, la nouvelle courbe qu'il a calculée pour nous, ainsi que nos points expérimentaux sont portés sur la figure 17. Pour effectuer le calcul il faut connaître $T_V^0(N_2)$ (la température vibrationnelle de N_2) avant le mélange et pour évaluer ce paramètre nous ne pouvons faire qu'une approximation en utilisant la théorie.

Nous voyons que l'accord théorie-expérience est assez bon, il pourrait probablement être meilleur si on pouvait accéder directement au paramètre de population de N_2 . Cette comparaison entre la théorie et l'expérience confirme le fait que CO et N_2 n'ont pas le même paramètre vibrationnel (quasi équilibres différents) surtout quand une très faible quantité de CO est ajoutée à N_2 , en conséquence CO ne peut pas être utilisé comme "traceur" pour donner directement la température vibrationnelle de N_2 . La différence entre θ_1 et ϕ_1 augmente au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'équilibre thermique ($\theta_1 = \phi_1 = T$).

d) Conclusion :

En examinant la table VI et la figure 16 on peut conclure que :

1°) la distribution des populations vibrationnelles n'est pas une distribution de Boltzmann, et la population vibrationnelle des niveaux élevés est plus forte qu'elle ne serait si la distribution était Boltzman-nienne à la température de vibration définie par les plus bas niveaux.

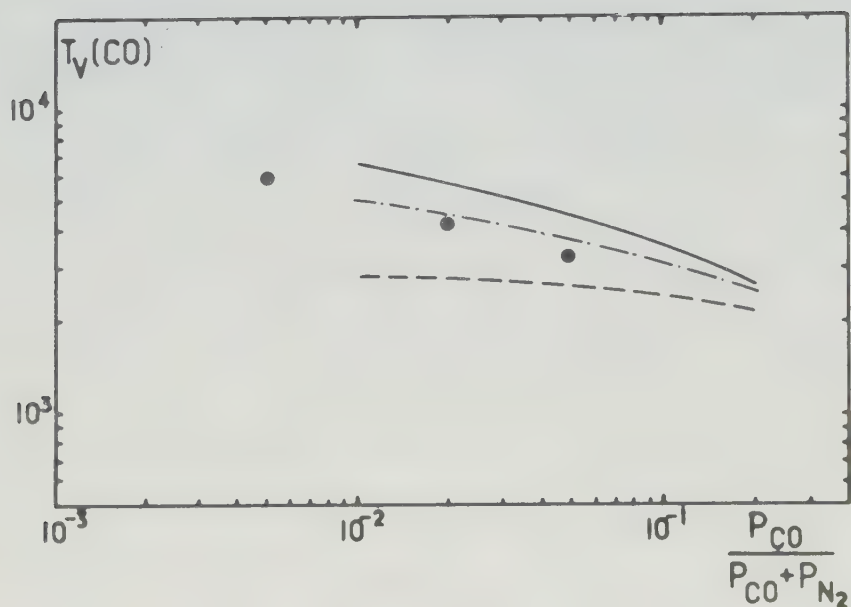


Figure. 17 - "Température de Boltzmann réarrangée" en fonction de la pression partielle de CO. Courbes données par Fisher et Kummler (²⁴) :

——— $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{K}$ $T_V^0(\text{N}_2) = 2000 \text{ }^{\circ}\text{K}$

- - - - $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{K}$ $T_V^0(\text{N}_2) = 2000 \text{ }^{\circ}\text{K}$

Courbe donnée par Fisher (communication privée) :

- . - . $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{K}$ $T_V^0(\text{CO}) = 300 \text{ }^{\circ}\text{K}$ $T_V^0(\text{N}_2) = 2200 \text{ }^{\circ}\text{K}$

Points expérimentaux : ● $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{K}$ $T_V^0(\text{N}_2) \approx 2200 \text{ }^{\circ}\text{K}$

2°) En comparant les courbes A et B correspondant à des expériences faites respectivement avec et sans oxygène, on voit que des traces d'oxygène ont pour effet d'accroître la population vibrationnelle des niveaux élevés. Les paramètres de "Treanor" de A et B sont tels que $\theta_1(A) > \theta_1(B)$.

3°) En comparant les expériences A, C et D faites pour la même position de l'injecteur, les mêmes débits de N_2 et O_2 et des pressions de CO décroissantes de A à D, on peut observer que plus la pression de CO est faible, plus les niveaux élevés sont peuplés par **rapport** aux bas niveaux c'est à dire que les paramètres vibrationnels de Treanor se placent comme suit :

$$\theta_1(A) < \theta_1(C) < \theta_1(D)$$

Nous pouvons donc constater que les théories de Treanor et coll. (⁹⁷) et Fisher et Kummler (²³⁻²⁴) que nous avons exposées dans le chapitre I sont très bien vérifiées par nos expériences.

Les conditions d'application de ces théories sont les suivantes :

α) le processus dominant doit être un transfert V-V, en effet elles négligent la désexcitation V-T et la désexcitation radiative mais pour des niveaux plus élevés : vers $v = 12$ et au dessus nous ne pourrions plus négliger ces 2 facteurs de désexcitation, comme l'ont montré Bray (⁸) et Center (¹⁶).

Rappelons que pour CO et N_2 , le temps de relaxation V-T est très long. D'après la théorie d'Herzfeld (Table II avec $Z_0 = 1$) :

$$\tau_{V-T}(\text{CO-CO}) \neq 60 \text{ s.torr} \quad \tau_{V-T}(\text{N}_2\text{-N}_2) \neq 250 \text{ s.torr}$$

alors que :

$$\tau_{V-V}(\text{CO-N}_2) = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ s torr},$$

on voit donc qu'on peut négliger la désexcitation V-T qui est beaucoup plus lente que le transfert V-V, la durée de vie radiative de CO est de $3,3 \cdot 10^{-4}$ s, elle est donc à 1 torr du même ordre de grandeur que τ_{V-V} , cependant ne concernant que CO, c'est à dire moins de $\frac{1}{10}$ des molécules, cette désexcitation peut être négligé en première approximation.

β) les sauts à plusieurs quanta sont négligés, il faut donc que leur probabilité soit faible.

Ces conditions semblent bien vérifiées ici ; de plus la différence entre les distributions vibrationnelles, respectivement : pour un équilibre de Boltzmann et pour un équilibre de Treanor, est d'autant plus grande que l'anharmonicité est plus grande ; or CO et N₂ sont des oscillateurs assez fortement anharmoniques ce qui est favorable à l'observation de cet écart à l'équilibre de Boltzmann.

5°) Transfert d'énergie vibrationnelle :

=====

a) Expériences en fonction du temps :

La vibroluminescence est étudiée en fonction du temps en changeant la distance entre le point d'observation O et le point de mélange M (figures 7 et 8) . La vitesse linéaire des gaz est évaluée par les mesures de débits et pression. Pour des conditions de pressions données le temps

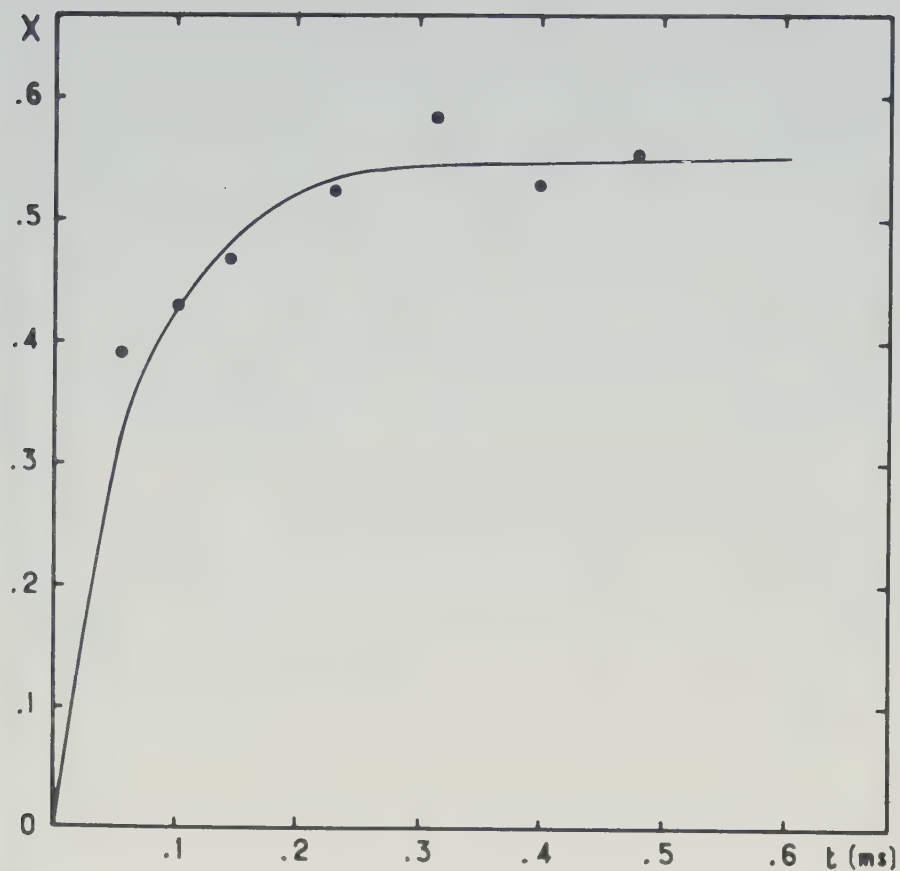


Figure. 18 - Nombre de quanta vibrationnels X par molécule de CO,
 en fonction du temps :
 • : points expérimentaux relatifs aux expériences G,
 — : courbe théorique : les paramètres en sont donnés dans la table II.

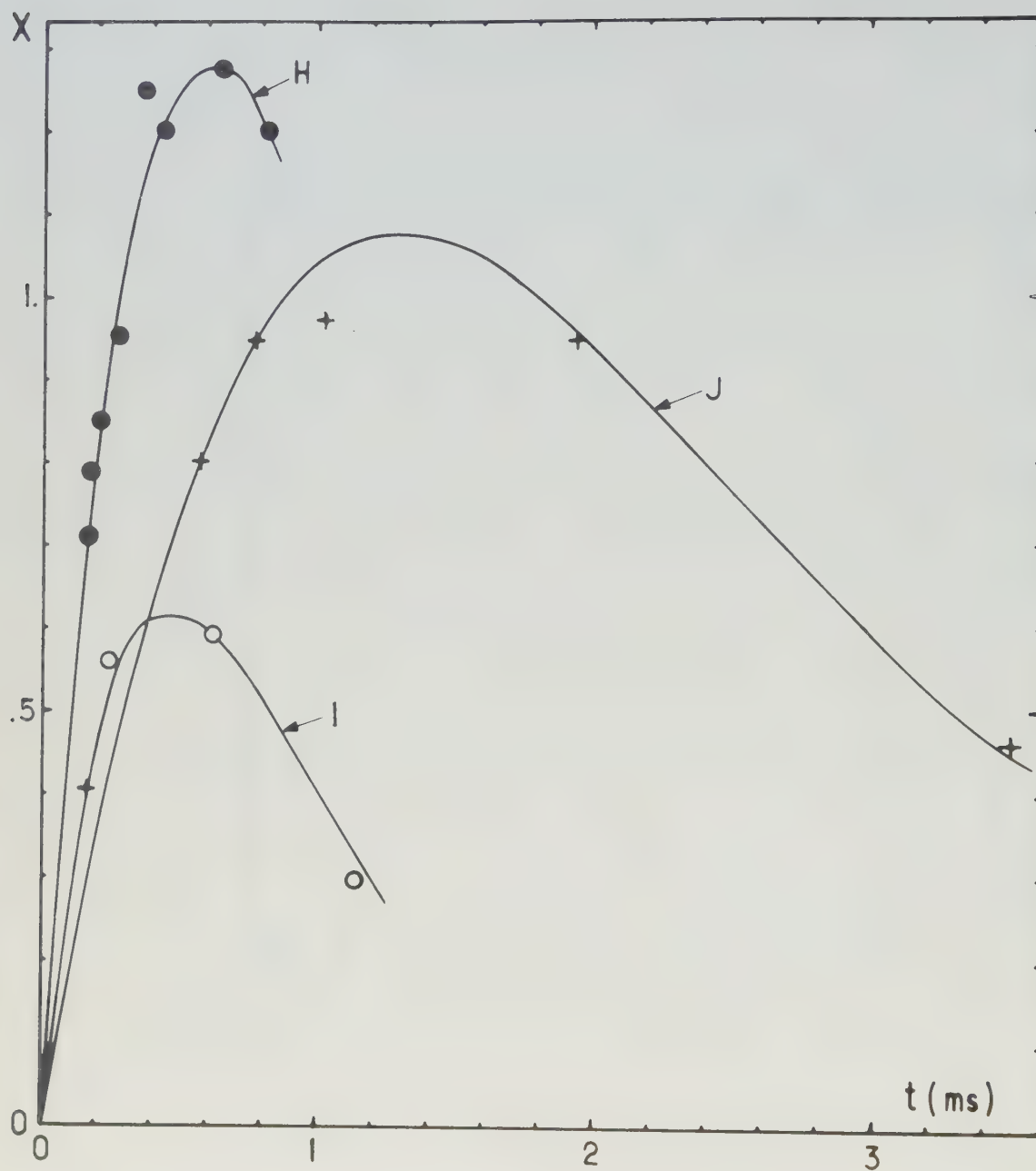


Figure. 19 - Nombre de quanta vibrationnels X par molécule de CO , en fonction du temps :

● + : points expérimentaux relatifs aux expériences H, I, J respectivement.

— courbes théoriques : les paramètres en sont donnés dans la table II.

TABLE VII

CONSTANTE DE TRANSFERT VIBRATIONNEL, CONSTANCE DE DESEXCITATION
ET NOMBRE TOTAL DE QUANTA A $t = 0$, DETERMINES DANS DIVERSES CONDITIONS
EXPERIMENTALES.

Références des Expériences	Type de cuve	Pression des gaz en torr			$Q_{01}(\text{N}_2)$ $Q_{01}(\text{CO})$ (s^{-1} torr $^{-1}$ à 400 °K)	k_1 (s^{-1})	C_0
		P_{N_2}	P_{CO}	P_{O_2}			
G	2 ^a	10,36	0,24	0,005	3500 ± 200	< 100	$2,34 \pm 0,05$
H	2 ^b	1,80	0,13	0	3500 ± 200	950 ± 100	$1,42 \pm 0,01$
I	2 ^b	0,96	0,12	0	3700 ± 300	2200 ± 100	$0,85 \pm 0,05$
J	1	0,667	0,033	0	3700 ± 300	550 ± 50	$0,52 \pm 0,01$

a : Diamètre de l'injecteur : 5 mm,

b : Diamètre de l'injecteur : 8 mm.

entre l'addition de CO à N_2^+ et l'observation de la vibroluminescence est ainsi changé. Pour chaque position on fait un spectre, pour chaque spectre on obtient une courbe telle que celles représentées figure 16, pour chaque courbe on détermine le paramètre θ_1 ce qui permet de calculer, comme nous l'avons vu précédemment, le nombre X de quanta emmagasinés, en moyenne, par une molécule de CO (IV.17). Nous calculons ce nombre en sommant sur v jusqu'à $v = 12$. Nous pourrions ajouter simplement les n_v expérimentaux mais, nous additionnerions alors les erreurs expérimentales au lieu de les moyenner grâce à la courbe théorique, de plus nous n'observons pas le même nombre de niveaux dans toutes les expériences ce qui rend difficile les comparaisons d'énergies observées.

Les courbes donnant le nombre de quanta moyen X par molécule de CO en fonction du temps sont portées sur les figures 18 et 19. Les conditions expérimentales correspondantes sont données dans la table VII.

Quand le temps t tend vers $+\infty$, on s'attend à voir X tendre vers une limite X_∞ : nous n'observons ceci que dans le cas des expériences désignées par G, remarquons que ces expériences sont les seules faites avec des traces d'oxygène ajoutées à l'azote.

Dans les trois autres séries d'expériences, désignées par H, I et J, effectuées dans des conditions différentes mais sans oxygène, il semble clair, d'après la figure 29, que le transfert d'énergie de vibration de N_2 à CO est accompagné d'une désexcitation. Cette désexcitation ne peut pas être expliquée par la géométrie de la cuve qui est la même pour les expériences G, H, et I, mais très probablement à la désexcitation par CN, en effet (III.4), sauf quand on ajoute des traces d'oxygène à l'azote, il se forme CN en quantité notable par action des atomes d'azote sur CO.

une autre cause de désexcitation peut être la désexcitation V-T par des collisions N_2-N_2 , N_2-CO ou $CO-CO$ qui désexcitent les hauts niveaux de vibration.

b) Calcul des constantes de transfert :

On considérera 2 cas :

α) sans désexcitation pour rendre compte de la série d'expériences G,

β) avec désexcitation pour rendre compte des séries d'expériences H, I, J

α) Transfert V-V sans désexcitation :

En négligeant tous les termes de désexcitation V-T l'équation fondamentale (I.56) s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_v}{dt} = & \sum_s P_{v+1,v}^{s-1,s} \left(n_{v+1} n_{s-1} - e^{-\frac{E_{v+1}+E_{s-1}-E_v-E_s}{kT}} n_v n_s \right) \\
 & - \sum_s P_{v,v-1}^{s,s+1} \left(n_v n_s - e^{-\frac{E_v+E_s-E_{s+1}-E_{v-1}}{kT}} n_{s+1} n_{v-1} \right) \\
 & + \sum_V Q_{v+1,v}^{V-1,V} \left(n_{v+1} N_{V-1} - e^{-\frac{E_{v+1}+F_{V-1}-E_v-F_V}{kT}} n_v N_V \right) \\
 & - \sum_V Q_{v,v-1}^{V,V+1} \left(n_v N_V - e^{-\frac{E_v+F_V-F_{V+1}-E_{v-1}}{kT}} n_{v-1} N_{V+1} \right)
 \end{aligned}$$

IV.18

Dans cette équation IV.18, nous ne sommes pas en mesure de calculer les Q et les P, et des approximations doivent être faites. (Notons qu'on peut écrire l'équation correspondante pour dN_V/dt)

Soit Y le nombre moyen de quanta par molécule N_2 :

$$IV.19 \quad Y = \frac{\sum_V V N_V}{N} \quad \text{avec} \quad N = \sum_V N_V$$

En tenant compte du principe du bilan détaillé, en multipliant par v et en sommant sur v , l'équation IV.18 se réduit à :

$$IV.20 \quad \frac{dX}{dt} = - \frac{1}{n} \sum_{v,v} (n_{v+1} N_V Q_{v+1,v}^{V,V+1} - n_V N_{V+1} Q_{v,v+1}^{V+1,V})$$

on obtiendrait de façon similaire l'équation $\frac{dY}{dt}$ concernant l'azote.

Pour déterminer la probabilité de transfert vibrationnel Q , on mesure les populations n_V des niveaux de CO, mais les populations N_V de N_2 ne sont pas accessibles à nos expériences.

Un modèle théorique pourrait être fait, et ajusté numériquement, à nos expériences ; nous avons choisi une solution plus simple mais qui nécessite des simplifications assez importantes, en fait nous revenons en ce qui concerne l'évaluation des Q au modèle de Landau et Teller, nous posons pour cela :

$$IV.21 \quad Q_{v+1,v}^{V-1,V} = (v+1) V Q_{10}^{01} \quad \text{et} \quad Q_{01}^{10} = Q_{10}^{01} \alpha \quad \text{avec} \quad \alpha = e^{-\frac{E_1 - F_1}{kT}}$$

Cette relation ne satisfait le principe du bilan détaillé pour $v \gg 2$, que si les niveaux sont équidistants, c'est à dire que nous en revenons à l'approximation des oscillateurs harmoniques. Alors l'équation IV.20 s'écrit sous la forme suivante déjà trouvée par Herzfeld (³⁴) avec les mêmes hypothèses :

$$IV.22 \quad \frac{dX}{dt} = N \left(Q_{01}^{10} Y(X+1) - Q_{10}^{01} X(Y+1) \right)$$

on obtient de la même façon :

$$IV.23 \quad \frac{dY}{dt} = n \left(Q_{10}^{01} X(Y+1) - Q_{01}^{10} Y(X+1) \right)$$

Les équations IV.22 et IV.23 représentent l'accroissement de l'énergie emmagasinée par CO et la décroissance de celle contenue dans N₂ en fonction des probabilités d'échange $1 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 1$ (équation I.43).

Si on fait l'hypothèse de la conservation du nombre total C₀ de quanta (*).

$$\text{IV.24} \quad nX + NY = C_0$$

l'équation IV.22 s'écrit :

$$\text{IV.25} \quad \frac{dX}{dt} = Q_{10}^{01} \left[\alpha C_0 + (\alpha C_0 - \alpha n - C_0 - n)X + n(1 - \alpha) X^2 \right]$$

La solution exacte de cette équation est :

$$\text{IV.26} \quad X = X_\infty \frac{1 - e^{-\frac{\alpha N + n[(\alpha-1)X_\infty + \alpha]^2}{(\alpha-1)X_\infty + \alpha} Q_{10}^{01} t}}{1 + \frac{[(\alpha-1)X_\infty + \alpha] X_\infty n(\alpha-1)}{[(\alpha-1)X_\infty + \alpha n + N]\alpha} e^{-\frac{\alpha N + n[(\alpha-1)X_\infty + \alpha]^2}{(\alpha-1)X_\infty + \alpha} Q_{10}^{01} t}}$$

où X_∞ est lié à C₀ par la relation suivante :

$$\text{IV.27} \quad C_0 = \frac{N + n[(\alpha-1)X_\infty + \alpha]}{(\alpha-1)X_\infty + \alpha} X_\infty$$

Les conditions initiales sont t = 0, X = 0.

* Ce qui n'est pas équivalent à la conservation d'énergie, car dans la mesure où nous considérons la collision de 2 oscillateurs harmoniques de fréquences différentes une partie de l'énergie $|F_1 - E_1|$ est échangée avec la translation ; pendant l'établissement de l'équilibre CO emprunte de l'énergie à N₂ et comme les quanta de CO sont plus faibles que ceux de N₂ la conservation du nombre de quanta implique une perte d'énergie par échange V-T, non contenu dans les équations.

Simplifications :

Dans le cas du mélange N_2 -CO et avec une température de 400 °K, celle de nos expériences, on trouve $\alpha = 1,97$, nous avons pris $\alpha = 2$ dans les calculs numériques ce qui donnait des simplifications assez importantes.

Dans l'équation IV.26 le facteur placé devant l'exponentielle au dénominateur était pour nos expériences au plus égal à 0,015, les ordres de grandeur des termes nous ont donc permis de prendre le dénominateur de IV.26 égal à l'unité .

Avec ces simplifications l'équation IV.26 s'écrit :

$$IV.28 \quad X = X_{\infty} (1 - e^{-dt})$$

$$IV.29 \quad \text{avec} \quad d = \frac{2N + (X_{\infty} + 2)^2 n}{X_{\infty} + 2} Q_{10}^{01}$$

Les paramètres d et X_{∞} de l'équation IV.28 sont déterminés par comparaison avec l'expérience. Comme la température cinétique est constante dans ces expériences on peut remplacer les nombres de molécules par unité de volume n et N par les pressions partielles de CO et N_2 en torr et les probabilités d'échange Q_{10}^{01} et Q_{01}^{10} sont obtenues à partir de d et X_{∞} et exprimées en $\text{torr}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 400 °K.

La courbe expérimentale de X en fonction du temps pour l'expérience G est montrée sur la figure 18 et les résultats figurent dans la table VII. Pour cette expérience, on trouve $d = 14520 \text{ s}^{-1}$.

β) Transfert V-V avec désexcitation :

Dans le cas d'une désexcitation, probablement due en grande part à la présence du radical CN, nous devons introduire de nouvelles hypothèses pour tenter d'interpréter les expériences H, I, et J.

Nous allons supposer une décroissance exponentielle (par désexcitation) du nombre total C de quanta de vibration disponibles ; la constante de désexcitation étant k_1 exprimée en s^{-1} :

$$IV.30 \quad C = C_0 e^{-k_1 t}$$

Le temps $t = 0$ est celui où se fait le mélange (point M). On se ramène au cas précédent , sans désexcitation, en faisant $k_1 = 0$.

En introduisant cette valeur de C au lieu de C_0 dans l'équation IV.23 on obtient pour N_2 -CO à $T = 400$ °K (c'est à dire avec $\alpha = 2$) :

$$IV.31 \quad \frac{dX}{dt} = Q_{10}^{01} \left\{ 2 C_0 e^{-k_1 t} + [C_0 e^{-k_1 t} - (2n+N)] X - nX^2 \right\}$$

Dans nos expériences $X \leq 1$ et n est petit comparé à N aussi on peut en première approximation négliger le terme nX^2 dans l'équation IV.31. Cette simplification est aussi justifiée par le fait que, l'ayant appliquée au cas précédent ($k_1 = 0$) , le résultat ne diffère pas de plus de 1 % du résultat obtenu avec l'équation complète. Avec cette simplification on obtient :

$$IV.32 \quad X = 2 Q_{10}^{01} C_0 \int_0^t e^{(2n+N) Q_{10}^{01} (\tau-t) + C_0 \frac{Q_{10}^{01}}{k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_1 t}) - k_1 \tau} d\tau$$

L'integration a été faite, par la méthode des trapèzes, sur la calculatrice CDC 6600 de la Faculté des Sciences de Paris, les constantes Q_{10}^{01} et k_1 ont été ajustées pour que les courbes théoriques s'adaptent au mieux aux points expérimentaux. Ces courbes théoriques sont reportées sur la figure 19, les résultats concernant les constantes Q_{10}^{01} et k_1 sont reportés dans la table VII. Les 3 séries d'expériences ont été traitées indépendamment les unes des autres.

Dans la limite des erreurs expérimentales, les valeurs de la probabilité de transfert données dans la table VII pour les expériences avec et sans désexcitation sont les mêmes, soit :

$$Q_{10}^{01} = (1800 \pm 100) \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \text{ à } 400 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

IV.33

$$Q_{01}^{10} = (3600 \pm 200) \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \text{ à } 400 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

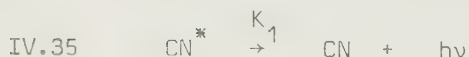
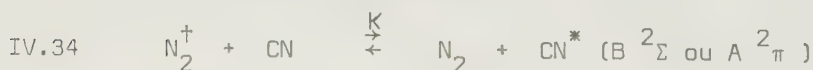
Rappelons que les indices du bas se rapportent à CO, ceux du haut à N₂.

Remarque : Ces valeurs des Q ne sont pas déterminées seulement à partir des états 0 et 1 mais représentent une moyenne sur les Q des niveaux de vibration en supposant les oscillateurs harmoniques avec la fréquence 1 → 0.

Des calculs beaucoup plus précis devraient être faits en tenant compte de l'anharmonicité, en effet la résonance entre ν₁₋₀ de CO peut être bien meilleure pour des transitions plus élevées que 1 → 0 de N₂, par exemple elle est presque exacte entre les transitions 8 → 7 de N₂ et 1 → 0 de CO, la constante de transfert Q₀₁⁸⁷ calculée d'après Herzfeld est bien plus grande que celle prévue par l'équation IV.21.

c) Mécanisme possible de la désexcitation :

Dans les expériences effectuées en émission U.V. sur le laser à CO-N₂ Taïeb et Legay (⁹⁰) ont supposé que le mécanisme de désexcitation de N₂ par CN était principalement le suivant :



et ils observent l'émission des systèmes rouge ($A \rightarrow X$) et violet ($B \rightarrow X$) de CN.

Nous allons utiliser le modèle très simplifié suivant pour tenter d'expliquer la désexcitation de N_2 (CN peut aussi bien d'ailleurs désexciter CO, mais cela ne change rien au schéma) :

Nous ne prendrons en considération que le niveau vibrationnel de N_2 en résonance exacte avec le niveau vibronique de CN avec lequel a lieu le transfert, par la réaction IV.34, et duquel est issue l'émission U.V., nous supposerons également la concentration de CN faible devant celle d'azote $[CN] \ll [N_2]$, dans ces conditions on peut montrer que le nombre de quanta contenu dans N_2 est :

$$IV.36 \quad Y = Y_0 e^{-\frac{K K_1 [CN]}{K_1 + [N_2]} t}$$

et si on estime que la réaction IV.34 est très rapide on peut faire tendre K vers $+\infty$ dans l'équation IV.36 et il vient :

$$IV.37 \quad Y = Y_0 e^{-\frac{K_1 [CN]}{[N_2]} t}$$

Si on suppose que la plupart des quanta sont contenus dans N_2 , car la concentration de N_2 est au moins 10 fois plus forte que celle de CO, on peut écrire pour le nombre total de quanta C la même variation que pour le nombre de quanta contenus dans N_2 :

$$IV.38 \quad C = C_0 e^{-K_1 \frac{[CN]}{[N_2]} t}$$

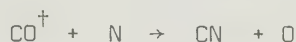
La comparaison des équations IV.30 et IV.38 montre que :

$$IV.39 \quad k_1 = K_1 \frac{[CN]}{[N_2]}$$

Or K_1 est connu : Wentnik et coll. (¹⁰⁰) donnent pour la transition $A^2\pi \rightarrow X^2\Sigma$ $K_1 = 0,285 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, et Bennett et Dalby (⁴) donnent pour $B^2\pi \rightarrow X^2\Sigma$ $K_1 = 0,12 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ comme la durée de vie de l'état $B^2\Sigma$ est plus courte que celle de $A^2\pi$, c'est l'état $B^2\Sigma$ qui doit conditionner la désexcitation par CN.

On a déterminé la concentration en atomes d'azote par titration à l'aide de NO, la méthode a été exposée dans le chapitre II et y a été discutée. Il était impossible d'éteindre complètement la post-luminescence jaune de Lewis Rayleigh dans le jet d'azote activé peut être parce que la réaction de titration (II.9) n'avait pas le temps de s'y produire et la titration n'a donc été effectuée qu'approximativement. On a ainsi déterminé des pressions partielles d'atomes d'azote entre 10^{-3} et 10^{-2} torr pour des pressions d'azote entre 0,5 et 2 torr.

Ayant calculé k_1 d'après les expériences et connaissant K_1 par la littérature on peut calculer $[CN]$ par l'équation IV.39, si CN est formé par la réaction :



$[CN]$ devrait être proportionnelle à $p_{CO} p_N$ pour une excitation identique de CO, ici la concentration $[CN]$ semble approximativement proportionnelle à p_{CO} , cette observation ne contredirait pas le mécanisme dont on a fait l'hypothèse, seulement si la pression partielle en atomes d'azote varie peu avec la pression absolue de N_2 utilisée dans nos expériences.

Comme le montre la table VIII, et en tenant compte du fait que l'état $B^2\Sigma$ doit conditionner la désexcitation, il se forme probablement moins de 10^{-3} torr de CN, ce qui est en bon accord avec le fait que seulement $5 \cdot 10^{-3}$ torr d'oxygène sont nécessaires pour supprimer la désexcitation dans l'expérience G.

T A B L E VIII

ESTIMATION DU RAPPORT DES PRESSIONS DE CN ET CO

Expériences	$(p_{CN} / p_{CO}) \times 10^3$	
	a	b
H	1,2	48
I	1,5	60
J	0,9	39

a : Désexcitation par l'intermédiaire de la transition $B \ ^2\Sigma \rightarrow X \ ^2\Sigma$
 $(K_1 = 0,12 \ 10^8 \ s^{-1})$

b : Désexcitation par l'intermédiaire de la transition $A \ ^2\Pi \rightarrow X \ ^2\Sigma$
 $(K_1 = 0,285 \ 10^6 \ s^{-1})$

Remarque : S'il est possible d'expliquer qualitativement la désexcitation de l'azote activé par CN, il ne faut néanmoins pas oublier que la désexcitation peut être partiellement une désexcitation radiative, et, qu'en ce cas on ne l'observerait pas pour la série d'expériences G car ces expériences sont faites à forte pression et la désexcitation radiative ne prendrait effet qu'au delà du laps de temps considéré dans nos expériences. Il est malheureusement impossible en l'état actuel du travail de donner plus de précision sur les causes de désexcitation.

d) Conclusion :

Nous avons donné dans la table II les valeurs de la constante de transfert calculée d'après la théorie d'Herzfeld nous voyons que en prenant $Z_0 = 1,2$, cette théorie donne des résultats en bon accord avec nos expériences, mais ce peut être une coïncidence fortuite, en effet il faudrait avoir une courbe de variation de la constante de transfert avec la température pour tester réellement la validité de la théorie d'Herzfeld. D'après Herzfeld (³³) le facteur Z_0 pour CO-N₂ serait de 1,5 environ.

La courbe de Rapp et coll. que nous avons brièvement exposée dans le chapitre I donne des résultats en accord assez médiocre avec nos expériences, la constante de transfert a été calculée à l'aide de l'équation I.52.

La table IX permet de comparer les valeurs théoriques de la constante de transfert à notre résultat expérimental.

TABLE IX

CONSTANTE DE TRANSFERT VIBRATIONNEL ET PROBABILITE DE TRANSITION PAR COLLISION A 400 °K

	S.S.H. $Z_0 = 1$	S.S.H. $Z_0 = 1,5$	Rapp et Englander-Golden	Berend et Benson	Nos Expériences
$10(N_2)$ $Q_{01}(CO)$ ($\text{torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	4391	2927	2450	1080	3600 ± 200
$10(N_2) \times 10^4$ $P_{01}(CO)$	5,44	3,62	3,04	1,34	4,46

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX DANS LA REGION DE LA PREMIERE HARMONIQUE.

INTERPRETATION.

1°) Mesures des intensités : =====

Un spectre de vibroluminescence dans la région de l'harmonique se présente comme celui obtenu dans la région fondamentale, et, pour l'étalonnage en fréquences nous avons procédé exactement de la même manière que celle décrite dans le paragraphe A.1 de ce chapitre. Les transitions observées sont toutes les transitions avec $v' - v = 2$ de $2 \rightarrow 0$ à $7 \rightarrow 5$, on observe comme pour la région fondamentale une vingtaine de raies P et autant de raies R pour chaque transition vibrationnelle.

La mesure des intensités est faite de la même manière que dans la fondamentale.

Les différences entre fondamentale et harmonique surviennent au moment de l'exploitation des résultats expérimentaux, en effet si dans la région de la fondamentale les éléments de matrice de vibration sont bien connus, il n'en est pas de même dans l'harmonique où, comme nous l'avons vu dans le chapitre I.B, de nombreux théoriciens ont donné des résultats assez différents d'un auteur à l'autre (table X).

Nous avons donc tenté de tirer partie de ces expériences de vibroluminescence pour essayer de déterminer les éléments de matrices vibrationnels dans l'harmonique, Bruce Stair et Kennealy⁽⁹⁾ avaient déjà fait cela, mais en étudiant l'harmonique seule et en supposant une répartition de Boltzmann des populations vibrationnelles, ce qui les avait conduit à modifier très profondément les éléments de matrice de vibration. Il ne nous paraît pas possible de calculer les éléments de matrice de vibration en supposant un équilibre de Boltzmann car, les niveaux élevés étant surpeuplés par rapport

VALEURS THEORIQUES ET EXPERIMENTALES DES CARRES DES ELEMENTS DE MATRICE VIBRATIONNELS DE CO

THEORIES				EXPERIENCES			
	Heaps et Herzberg (26)	Herman et Shuler (29)	Cashion (14)	Young et Eachus (108)	Toth Hunt et Plyler (96)	Bruce Stair et Kennealy (9)	Nos Expériences
$\frac{(v+1)(v+2)}{2}$	I.87 simplifiée	I.87 et Table IV	Morse a b a b an-harmonique				
$\frac{ R_1^3 ^2}{ R_0^2 ^2}$	3	3,04	3,04 2,86	3,22 2,75	3,20	3,09	3 ± 0,4
$\frac{ R_4^2 ^2}{ R_2^2 ^2}$	6	6,15	6,13 5,48	9,33 3,15	6,84	6,35	5,7 ± 0,8
$\frac{ R_0^2 ^2}{ R_5^2 ^2}$	10	10,38			12,19	10,90	10 ± 1,8
$\frac{ R_4^6 ^2}{ R_0^2 ^2}$	15	15,78			19,57	16,73	15,5 ± 3,3
$\left. \begin{array}{l} p_1 \times 10^4 \\ p_2 \times 10^6 \\ p_3 \times 10^6 \end{array} \right\} \text{I.89}$			1462 1414 1465 1417		1470		
en Debye			-486 16780 1336 15970		- 697		
					- 243		
$\frac{ R_0^2 ^2}{ R_1^2 ^2}$	0,0031 (a)	0,0031 (a)	0,00348 (b)	0,00232 (a)	0,0036 (b)	0,0039 (b)	0,0045 ± 0,0008 (c)

a)valeurs théoriques ; b)moyenne des valeurs expérimentales utilisées dans les calculs théoriques , c) valeur expérimentale

à une distribution de Boltzmann, on sera automatiquement conduit à surestimer la probabilité de transition de ces niveaux si on sous estime leur population.

Puisque les $|R_{v',-2}^{v'}|^2$ et les $n_{v'}$, sont inconnus nous avons, exactement dans les mêmes conditions expérimentales, observé l'émission dans la fondamentale et dans l'harmonique, de l'observation dans la bande fondamentale nous avons déduit les populations des niveaux de vibration : $n_{v'}$, et ensuite nous les avons utilisé pour calculer les éléments de matrice vibrationnels $|R_{v',-2}^{v'}|$ grâce aux expériences dans l'harmonique.

Nous avons procédé de la façon suivante : les équations IV.1 et 2 étaient utilisées pour calculer à partir du spectre dans la bande fondamentale les populations $n_{v'}$, des niveaux de vibration, les équations semblables à IV.1 et IV.2 sont écrites pour l'harmonique, de l'équation I.78 appliquée à l'harmonique on déduit en effet que :

$$\text{IV.40} \quad \text{Log} \frac{I_{v',J',vJ}}{v_{v',J',vJ}^4 S_{J',J} F_{v',J',vJ}} = b_{v'} - J'(J'+1) \frac{Bhc}{kT_R}$$

$$\text{IV.41} \quad \text{ou : } b_{v'} = \text{Log} \left(\frac{64\pi^4 c}{3 Q_R} |R_0^1|^2 \right) + \text{Log} \frac{|R_{v'}^{v'}|^2}{|R_0^1|^2} + \text{Log } n_{v'}$$

avec $v' - v = 2$

Dans la région de l'harmonique l'interaction vibration rotation n'est pas négligeable et le facteur $F_{v',J',vJ}$ ne peut pas être pris égal à 1 ; nous avons utilisé les facteurs $F_{v',J',vJ}$ déterminés par Young et Eachus (¹⁰⁸).

En traçant $\text{Log} \frac{I_{v'J',vJ}}{v_{v'J',vJ}^4 S_{J'J} F_{v'J',vJ}}$ en fonction de $J'(J'+1)$ on obtient

la courbe de rotation pour la transition $v' \rightarrow v'-2$, dont l'ordonnée à l'origine est b_v .

n_v , étant la même pour la fondamentale et pour l'harmonique on déduit des équations IV.1, IV.2, IV.40 et IV.41 :

$$\text{IV.42} \quad \text{Log} \frac{|R_{v',-2}^{v'}|^2}{|R_0^1|^2} = b_v - a_v + \text{Log } v'$$

Ceci n'est pas une méthode très précise pour calculer $|R_{v',-2}^{v'}|^2$ car en dépit des précautions prises pour éviter des erreurs systématiques dans les mesures d'intensités quand on passe de la fondamentale à l'harmonique, on ne peut pas être sûr qu'elles soient absentes, rappelons que la seule modification est le changement de détecteur entre les 2 expériences mais nous ne pensons pas qu'elle puisse introduire d'erreur.

De ces mêmes équations IV.1, IV.2, IV.40 et IV.41 on tire :

$$\text{IV.43} \quad \text{Log} \frac{|R_{v',-2}^{v'}|^2}{|R_0^2|^2} = b_v - a_v - b_2 + a_2 + \text{Log} \frac{v'}{2}$$

et une erreur systématique éventuelle entre les mesures dans l'harmonique et celles dans la fondamentale ne donnerait aucune erreur sur cette expression car les erreurs s'annuleraient étant les mêmes sur b_v , et b_2 et de signe opposé. Notons que si aucune erreur systématique ne vient entacher l'évaluation que l'on fait de $|R_{v',-2}^{v'}|^2 / |R_0^2|^2$, les erreurs expérimentales sont tout de même assez grandes car pour déterminer un tel rapport il faut mesurer 4 ordonnées à l'origine sur les courbes de rotation et cela à chaque fois avec une erreur non négligeable.

Deux séries d'expériences ont été faites avec les pressions suivantes $p_{N_2} = 5,9$ torr , $p_{O_2} = 0,005$ torr et $p_{CO} = 0,3$ et $0,12$ torr respectivement pour les 2 séries d'expériences. La cuve utilisée était celle de type 1, (figure 7) l'injecteur était dans une position fixe.

Les résultats de nos expériences concernant la mesure de $\frac{|R_{V,-2}^{V'}|^2}{|R_0^2|^2}$ et l'évaluation de $\frac{|R_0^2|^2}{|R_0^1|^2}$ sont portés, sur la table X ; où nous avons

également fait figurer les résultats théoriques et les résultats obtenus par Bruce Stair et Kennealy (⁹) qui ont fait porter sur les éléments de matrice une augmentation d'intensité, par rapport aux prévisions qui provient en fait de la surpopulation par rapport à un équilibre de Boltzmann. Comme on le voit sur la table X nos expériences ne sont pas assez précises pour nous permettre de choisir définitivement entre les théories actuellement en compétition, cependant nous pouvons remarquer que l'accord est très bon avec Heaps et Herzberg (²⁶) et Herman et Shuler (²⁹) (avec un potentiel de Morse et choix "a" des signes), assez bon avec Young et Eachus (¹⁰⁸). Le meilleur accord semble être avec Heaps et Herzberg mais les valeurs de Young et Eachus sont encore dans la marge d'erreur plutôt surestimée de nos expériences.

La valeur $\frac{|R_0^2|^2}{|R_0^1|^2} = 0,0045$ que nous trouvons, semble en assez

bon accord avec la valeur obtenue en utilisant pour les mesures d'intensité dans l'harmonique (table V) les valeurs les plus récentes déterminées par Schurin et Ellis (⁸⁶) ou Toth, Hunt et Plyler (⁹⁶). Si on utilise pour la valeur moyenne des intensités dans la fondamentale :

$$A_{10} = 252,93 \text{ cm}^{-2} \text{ atm.}^{-1} \text{ à } 273 \text{ } ^\circ\text{K}$$

et la valeur de Schurin et Ellis pour l'harmonique :

$$A_{20} = 2,15 \text{ cm}^{-2} \text{ atm.}^{-1} \text{ à } 273 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

$$\text{on trouve : } \frac{|R_0^2|^2}{|R_0^1|^2} \approx \frac{A_{20}}{2A_{10}} = 0,00425 \quad \text{l'accord est donc bon.}$$

Les résultats purement théoriques obtenus par Cashion (¹⁴) sont en complet désaccord avec nos résultats expérimentaux ce qui peut jeter un certain doute sur la validité de sa méthode de calcul.

C H A P I T R E V

CONCLUSION

Nous avons étudié le transfert quasi-résonant de l'énergie vibrationnelle d'une molécule inactive en infrarouge : N_2 à une molécule CO dont nous observions l'émission infrarouge dans la région de la bande fondamentale , ou de la bande première harmonique . Cette étude que nous avons faite grâce à une spectrographe infrarouge à haute résolution et de bonne luminosité , nous a permis de mesurer les populations des niveaux de vibration jusqu'à $v = 7$ (transition 1 - 0 à 7 - 6) et nous avons pu évaluer ces populations avec une précision telle qu'il a été possible de montrer que la distribution des populations était non-Boltzmanienne , contrairement à ce que nous pensions à la suite des premières expériences , faites dans de bien moins bonnes conditions .

Nous avons interprété nos résultats à l'aide de récents calculs théoriques fait simultanément aux Etats-Unis par trois groupes de chercheurs : Treanor et coll. ⁽⁹⁷⁾ , Fisher et Kummel ⁽²³⁻²⁴⁾ et Bray ⁽⁸⁾ . Ils montrent que : si l'on considère un laps de temps suffisamment court pour que la désexcitation V - T (vibration - translation) par collisions n'entre pas en jeu , la relaxation vibrationnelle d'un système binaire (CO - N_2) d'oscillateurs anharmoniques se fait vers un quasi-équilibre non Boltzmannien du type défini par Treanor . Les expériences de vibroluminescence sont les premières qui ont permis de mettre ce phénomène en évidence .

Nous avons pu d'autre part , par des mesures de l'énergie transférée de N_2 à CO en fonction du temps , calculer la constante de transfert V - V de N_2 à CO à 400°K . Cette mesure est faite pour la première fois de façon directe à basse température , les mesures des constantes de transfert V - V

existant jusqu'alors étaient faites par onde de choc et dans ces expériences la désexcitation $V - T$ vient compliquer l'interprétation des résultats. Récemment Sato, Tsuchiya et Kuratani ⁽⁸³⁾ ont mesuré les probabilités de transition P_{10}^{01} entre 1700 et 2500°K, par onde de choc, leurs résultats à ces températures sont du même ordre de grandeur que les nôtres à 400°K, leurs résultats sont en accord avec la théorie de Berend et Benson ⁽⁷⁾ alors que les nôtres donnent une probabilité de transfert plus de 3 fois plus grande que la théorie de ces auteurs. Si les expériences de Sato et coll. ⁽⁸³⁾ et les nôtres sont également valables, le fait que la probabilité de transition soit à peu près la même à 400°K et à 1700°K montre que les interprétations ne sont pas très bonnes, il peut y avoir deux raisons à cela :

- soit : que la dépendance en température donnée par les théories ne soit pas bonne, cela a été observé pour $\text{CO}_2\text{-N}_2$ et Sharma et Brau ⁽⁸⁸⁾ ont montré qu'à basse température (400°K) il faut faire intervenir les forces intermoléculaires à long rayon d'action (interaction dipole-dipole ou dipole-quadrupole) pour expliquer la probabilité de transfert anormalement grande.
- soit : que dans nos mesures, faites dans des conditions où l'excitation vibrationnelle est grande, l'équation de Landau et Teller IV 21 représente une trop mauvaise approximation, et dans ces conditions le Q mesuré serait plus éloigné du Q_{01}^{10} vrai que celui calculé par Sato et coll. ⁽⁸³⁾.

En l'absence d'un nombre suffisant d'expériences à des températures variables, il est impossible de trancher sur ce point. Des calculs beaucoup plus raffinés devraient être faits, en tenant compte de l'anharmonicité pour les probabilités d'échange, mais les théoriciens américains : Fisher et coll., qui s'occupent de ces questions, semblent mieux préparés à ce genre de travail et nous espérons continuer la collaboration qui vient de s'ébaucher avec eux. En particulier il faudrait traiter directement le système d'équations différentielles IV 18 sans être obligé de faire l'hypothèse (IV 21) de Landau Teller pour la variation avec v des probabilités de transition et en déduire les $Q_{v+1,v}^{v-1,v}$.

Nous avons aussi mis en évidence le phénomène d'auto-absorption qui ne peut être négligé, sous peine de faire de grosses erreurs dans la

détermination des températures de rotation . Nous avons calculé la correction à apporter aux mesures pour tenir compte de ce phénomène .

Nous avons essayé d'interpréter la désexcitation que nous observions dans les expériences sans oxygène , en supposant que cette désexcitation est principalement due à la présence du radical CN , un transfert de l'énergie vibrationnelle de N_2 à l'excitation vibronique de CN pourrait expliquer la désexcitation de l'azote activé car , le temps de relaxation du niveau électronique de CN en jeu ($B^2\Sigma$ ou $A^2\Pi$) est très court . Mais il est probable qu'un autre facteur : la désexcitation radiative de CO vient s'ajouter à la désexcitation par CN pour augmenter la désexcitation vibrationnelle de l'ensemble N_2 -CO .

L'ensemble de ces expériences montre que le transfert de l'énergie de vibration de N_2 à CO se fait principalement par échange de 1 quantum de vibration à la fois, que la rotation reste en équilibre avec la translation.

La température de rotation reste toujours voisine de 400 °K alors que la vibration est beaucoup plus excitée ; le paramètre Θ_1 de Treanor, qui est une indication de la distribution des populations vibrationnelles * est de l'ordre de 2500 à 3000 °K dans nos expériences.

Cette grande différence entre "température" de vibration et température de rotation a permis de prévoir des inversions de populations et en conséquence la possibilité d'effet laser (⁵³) . Le premier laser à CO- N_2 continu a été réalisé en 1965 (⁵⁸).

Le transfert d'énergie vibrationnelle de l'azote activé à d'autres molécules dont les fréquences de vibration sont en résonance avec celle de l'azote a permis d'obtenir également des effets laser avec CO_2 , N_2O , CS_2

* _____

Ce paramètre Θ_1 est égal à la température de vibration dans le cas d'un équilibre de Boltzmann.

dans la région de 10μ . Ces lasers (sauf CS_2) ont connu un développement très rapide et les lasers à CO_2 délivrent maintenant des puissances énormes (plusieurs Kwatt) mais les applications qui en ont été faites jusqu'à présent ne répondent pas aux espoirs qu'ils avaient suscités. Nous avons, dans un appendice, rassemblé les publications concernant les lasers, auxquelles nous avons participé.

Que Messieurs les Professeurs R. Lucas et R. Lennuier trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance, pour avoir généreusement accueilli notre équipe dans leur laboratoire, au moment où elle risquait de devenir nomade : les expériences nouvelles de transfert d'énergie vibrationnelle nous ayant fait faire l'expérience, celle-ci imprévue, du transfert des chercheurs.

Je remercie également Monsieur Le Professeur R. Lennuier d'avoir accepté de diriger cette thèse et de s'être constamment intéressé à ce travail et Monsieur Le Professeur J.P. Mathieu, mon parrain au C.N.R.S., qui a également suivi mon travail de très près.

Que Monsieur S. Leach, Directeur du Laboratoire, trouve ici l'expression de ma gratitude pour les facilités de travail et l'ambiance active que nous avons trouvée au Laboratoire, ainsi que pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je remercie également Messieurs R. Lefebvre et C.B. Moore d'avoir accepté de faire partie du jury.

L'aide constante et les encouragements que m'a prodigué François Legay, mon mari, au cours de ce travail dont il a été l'instigateur et le maître d'oeuvre méritent toute ma reconnaissance. L'étude du système $N_2^+ - CO$ est le fruit du travail d'une équipe animée par F. Legay, l'étude de la vibroluminescence étant le premier volet d'un dyptique dont le second volet est l'étude du laser à $CO - N_2^+$ effectuée par G. Taïeb, que je remercie pour son esprit de collaboration amicale et critique dans les fructueuses discussions qui animèrent le travail de notre équipe.

Je voudrais que l'ensemble des techniciens du Laboratoire de Photophysique Moléculaire et du Département des Recherches Physiques, ainsi que Monsieur R. Kara, chef de travaux, trouvent ici l'expression de mes remerciements et de ma sympathie pour l'aide qu'ils ont apportée à la réalisation de ce travail.

Je voudrais enfin remercier : Madame O. Dubost pour les qualités et la diligence qu'elle a apportées à la dactylographie de ce travail, Monsieur Louis, Ingénieur au C.N.R.S. , Madame R. Charneau et Monsieur J. Lefèvre qui ont collaboré à la préparation des figures.

REFERENCES

- 1 ABOUAF R. ET LEGAY F. J.CHIM.PHYS. 63 1393 (1966)
- 2 AMSTRONG R.L. ET WELSH H.L. CAN.J.PHYS. 43 547 (1965)
- 3 BASCO N. CALLEAR A.B. ET NORRISH R.G.W. PROC.ROY.SOC. A269 180 (1962)
- 4 BENNET R.G. ET DALBY F.W. J.CHEM.PHYS. 36 395 (1962)
- 5 BENSON S.W. ET BEREND G.C. J.CHEM.PHYS. 44 470 (1966)
- 6 BENSON S.W. ET BEREND G.C. J.CHEM.PHYS. 44 4247 (1966)
- 7 BEREND G.C. ET BENSON S.W. J.CHEM.PHYS. 51 1480 (1969)
- 8 BRAY K.N.C. PROC. PHYS.SOC. B 1 705 (1968)
- 9 BRUCE M.H. STAIR A.T. ET KENNEALY J.P. J.CHIM.PHYS. 64 40 (1967)
- 10 BURCH D.E. ET GRYVNAK D.A. J.CHEM.PHYS. 47 4930 (1967)
- 11 BURCH D.E. ET WILLIAMS D. APPL.OPT. 1 587 (1962)
- 12 CALLEAR A.B. DISC. FARAD. SOC. 33 28 (1962)
- 13 CASHION K. A METHOD FOR CALCULATING VIBRATIONAL TRANSITION PROBABILITIES
ARL 62 - 412 (1962)
- 14 CASHION K. J.MOL.SPECTRY. 10 182 (1963)
- 15 COTTRELL T.L. ET MC COUBREY J.C. MOLECULAR ENERGY TRANSFER IN
GASES (BUTTERWORTHS 1961)
- 16 CENTER COMMUNICATION PRIVEE
- 17 DE WETTE F.W. ET SLAWSKY Z.I. PHYSICA XX 1169 (1954)
- 18 DRESSLER K. J.CHEM.PHYS. 30 1621 (1959)
- 19 EVANS H.G.V. FREEMAN G.R. ET WINKLER C.A. CAN.J.CHEM. 34 1271 (1956)
- 20 EVANS H.G.V. ET WINKLER C.A. CAN.J.CHEM. 34 1217 (1956)
- 21 FEHSENFELD F.C. EVENSON K.M. ET BROIDA H.P. REV.SCI.INST. 36 294 (1965)
- 22 FERGUSON M.G. ET READ A.W. TRANS.FARAD.SOC. 61 1559 (1965)
- 23 FISHER E.R. ET KUMMLER R.H. J.CHEM.PHYS. 49 1075 (1968)
- 24 FISHER E.R. ET KUMMLER R.H. J.CHEM.PHYS. 49 1085 (1968)
- 25 GILMORE F.R. J.Q.S.R.T. 5 369 (1965)

- 26 HEAPS H.S. ET HERZBERG G. Z.PHYSIK 133 48 (1952)
- 27 HERZBERG G. MOLECULAR SPECTRA AND MOLECULAR STRUCTURE I . SPECTRA OF DIATOMIC MOLECULES (VAN NOSTRAND . REINHOLD CO)
- 28 HERMAN R. BENEDICT W.S. MOORE G.E. ET SILVERMAN S. ASTROPHYS. J. 135 277 (1962)
- 29 HERMAN R.C. ET SHULER K.E. J.CHEM.PHYS. 22 481 (1954)
- 30 HERRON J.T. J.RES.N.B.S. A65 411 (1961)
- 31 HERRON J.T. J.PHYS.CHEM. 69 2736 (1965)
- 32 HERRON J.T. FRANKLIN J.L. BRADT P. ET DIBELER V.H. J.CHEM.PHYS. 30 879 (1959)
- 33 HERZFELD K.F. PROC.INTERNATIONAL SCHOOL OF PHYSICS ENRICO FERMI ACAD.PRESS. (1963) P 272
- 34 HERZFELD K.F.ET LITOVITZ T.A. ABSORPTION AND DISPERSION OF ULTRASONIC WAVES (ACAD.PRESS. 1959)
- 35 HIRSCHFELDER J.O. CURTISS C.F. ET BIRD R.B. MOLECULAR THEORY OF GASES AND LIQUIDS JOHN WILEY (1964)
- 36 HOCHARD-DEMOLLIERE L. J.PHYS. 27 341 (1966)
- 37 HOCKER L.O. KOVACS M.A. RHODES C.K. FLYNN G.W. ET JAVAN A. PHYS.REV.LETT. 17 233 (1966)
- 38 HOOKER W.J. ET MILLIKAN R.C. J.CHEM.PHYS. 38 214 (1963)
- 39 HOOVER G.M. ET WILLIAMS D. J.O.S.A. 59 28 (1969)
- 40 HURLE I.R. ET RUSSO A.L. J.CHEM.PHYS. 43 4434 (1965)
- 41 HURLE I.R. RUSSO A.L. ET HALL J.G. J.CHEM.PHYS. 40 2076 (1964)
- 42 JACKSON J.M. ET MOTT N.F. PROC.ROY.SOC A137 703 (1932)
- 43 JACKSON D.S. ET SCHIFF H.I. J.CHEM.PHYS. 21 2233 (1953)
- 44 JOECKLE R. ET PEYRON M. C.R.ACAD.SCI. 261 1819 (1965)
- 45 KAUFMAN F. ET KELSO J.R. J.CHEM.PHYS. 28 510 (1958)
- 46 KENNEALY J.P. STAIR A.T. ET BRUCE M.H. J.CHIM.PHYS. 64 43 (1967)
- 47 KORB C.L. HUNT R.H. ET PLYLER E.K. J.CHEM.PHYS. 43 4252 (1968)
- 48 KOSTOKOVSKI H. ET BASS A. J.Q.S.R.T. 1 177 (1961)

- 49 KRUPENIE P.H. THE BAND SPECTRUM OF CARBON MONOXIDE NSRDS-NBS5 (1966)
- 50 LANDAU L. ET TELLER E. PHYS. Z. SOWIETUNION 10 34 (1936)
- 51 LEGAY F. ET BARCHEWITZ P. C.R.ACAD.SCI. 256 5305 (1963)
- 52 LEGAY F. ET LEGAY-SOMMAIRE N. C.R.ACAD.SCI. 257 2644 (1963)
- 53 LEGAY F. ET LEGAY-SOMMAIRE N. C.R.ACAD.SCI. 259 99 (1964)
- 54 LEGAY F. J.CHIM.PHYS. 64 9 (1967)
- 55 LEGAY F. LEGAY-SOMMAIRE N. ET TAIEB G. C.R.ACAD.SCI. 266B 855 (1968)
- 56 LEGAY F. TAIEB G. ET LEGAY-SOMMAIRE N. A PARAITRE
- 57 LEGAY-SOMMAIRE N. ET LEGAY F. J. PHYS. 25 917 (1964)
- 58 LEGAY-SOMMAIRE N. HENRY L. ET LEGAY F. C.R.ACAD.SCI. 260 3339 (1965)
- 59 LOCKE J.L. ET HERZBERG L. CAN.J.PHYS. 31 504 (1953)
- 60 MILLIKAN R.C. J.CHEM.PHYS. 38 2855 (1963)
- 61 MILLIKAN R.C. J.CHEM.PHYS. 40 2594 (1964)
- 62 MILLIKAN R.C. ET WHITE D.R. J.CHEM.PHYS. 39 98 (1963)
- 63 MILNE E.L. STEINBERG M. ET BROIDA H.P. J.CHEM.PHYS. 42 2615 (1965)
- 64 MITCHELL A.C.G. ET ZEMANSKY M.W. RESONANCE RADIATION AND EXCITED ATOMS
(CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS N.Y. 1934)
- 65 MONTROLL E.W. ET SHULER K.E. J.CHEM.PHYS. 26 454 (1957)
- 66 MOORE C.B. EXTRAIT DE FLUORESCENCE , THEORY, INSTRUMENT AND PRACTICE
(G.G.GUILBAULT M.DEKKER INC. 133 1967)
- 67 MOORE C.B. WOOD R.E. HU B.L. ET YARDLEY J.T.
J.CHEM.PHYS. 46 4222 (1967)
- 68 MORGAN J.E. ET SCHIFF H.I. CAN.J.CHEM. 41 903 (1963)
- 69 OGAWA M. TANAKA Y. JURSA A.S. J.CHEM.PHYS. 41 3351 (1964)
- 70 OPPENHEIM U.P. ET GOLDRING H. J.Q.S.R.T. 2 293 (1962)
- 71 OPPENHEIM I. SHULER K.E. ET WEISS G.H. AD. IN MOLECULAR RELAX.PROC.
1 13 (1967)

- 72 PENNER S.S. QUANTITATIVE MOLECULAR SPECTROSCOPY AND GAS EMISSIVITIES
(PERGAMON PRESS) (1959)
- 73 PENNER S.S. ET WEBER D. J.CHEM.PHYS. 19 807 (1951)
- 74 RANK D.H. ST PIERRE A.G. ET WIGGINS T.A. J.MOL.SPECTRY. 18 418 (1965)
- 75 RAPP D. J.CHEM.PHYS. 32 735 (1960)
- 76 RAPP D. J.CHEM.PHYS. 40 2813 (1964)
- 77 RAPP D. ET ENGLANDER-GOLDEN P. J.CHEM.PHYS. 40 573 (1964)
RAPP D. ET ENGLANDER-GOLDEN P. J.CHEM.PHYS. 40 3120 (1964)
- 78 RAPP D. ET KASSAL T. CHEMICAL REVIEWS 69 61 (1969)
- 79 RAPP D. ET SHARP T.E. J.CHEM.PHYS. 38 2641 (1963)
- 80 READ A.W. AD. IN MOLECULAR RELAXATION PROCESS 1 257 (1967)
- 81 ROACH J.F. ET SMITH W.R. J.CHEM.PHYS. 50 4114 (1969)
- 82 RUSSO A.L. J.CHEM.PHYS. 47 5201 (1967)
- 83 SATO Y. TSUCHIYA S. ET KURATANI K. J.CHEM.PHYS. 50 1911 (1969)
- 84 SHAFER A.B. MEGILL L.R. ET DROPPLEMAN L.A. J.O.S.A. 54 879 (1964)
- 85 SHARP T.E. ET RAPP D. J.CHEM.PHYS. 43 1233 (1965)
- 86 SCHURIN B. ET ELLIS R.E. J.CHEM.PHYS. 45 2528 (1966)
- 87 SCHWARTZ R.N. SLAWSKY Z.I. ET HERZFELD K.F. J.CHEM.PHYS. 20 1591 (1952)
- 88 SHARMA R.D. ET BRAU C.A. J.CHEM.PHYS. 50 924 (1969)
- 89 SHULER K.E. ET WEISS G.H. J.CHEM.PHYS. 45 1105 (1966)
SHULER K.E. ET WEISS G.H. J.CHEM.PHYS. 45 1110 (1966)

- 90 TAIEB G. ET LEGAY F. CAN J. PHYS. A PARAITRE
- 91 TAKAYANAGI K. SUPPL. PROG. THEOR. PHYS. 25 (1963)
- 92 TANAKA Y. INNES F.R. JURSA A.S. ET NAKAMURA M.
J. CHEM. PHYS. 42 1183 (1965)
- 93 TAYLOR R.L. CAMAC M. FEINBERG R.M. PROC. 11 TH SYMP. ON COMBUSTION,
(COMBUSTION INSTITUTE PITTSBURG. PA. 1967) P.49
- 94 TAYLOR R.L. ET BITTERMAN S. J. CHEM. PHYS. 50 1720 (1969)
- 95 TOTH R.A. HUNT R.H. ET PLYLER E.K. J. MOL. SPECTRY. 23 74 (1969)
- 96 TOTH R.A. HUNT R.H. ET PLYLER E.K. J. MOL. SPECTRY. 23 95 (1969)
- 97 TREANOR C.E. RICH J.W. ET REHM R.G. J. CHEM. PHYS. 48 1798 (1968)
- 98 VERBEKE G.J. ET WINKLER C.A. J. PHYS. CHEM. 64 319 (1960)
- 99 VON ROSENBERG C.W. TAYLOR R.L. ET TEARE J.D. J. CHEM. PHYS. 48 5731
(1968)
- 100 WENTNIK T. ISAACSON L. ET MORREAL J. J. CHEM. PHYS. 41 278 (1964)
- 101 WHITE D.R. J. CHEM. PHYS. 49 5472 (1968)
- 102 WHITE D.R. ET MILLIKAN R.C. A.I.A.A. 2 1844 (1964)
- 103 WRIGHT A.N. NELSON R.L. ET WINKLER C.A. CAN. J. PHYS. 40 1082 (1962)
- 104 WRIGHT A.N. ET WINKLER C.A. ACTIVE NITROGEN (ACAD. PRESS 1968)
- 105 YARDLEY J.T. J. CHEM. PHYS. 49 2816 (1968)
- 106 YARDLEY J.T. COMMUNICATION PRIVEE
- 107 YARDLEY J.T. ET MOORE C.B. J. CHEM. PHYS. 46 4491 (1967)
- 108 YOUNG L.A. ET EACHUS J. J. CHEM. PHYS. 44 4195 (1966)
- 109 YOUNG R.A. SHARPLESS R.L. ET STRINGHAM R. J. CHEM. PHYS. 40 117 (1964)
- 110 ZELECHOW A. RAPP D. ET SHARP T.E. J. CHEM. PHYS. 49 286 (1968)

A P P E N D I C E

x x x x x
x x x
x

LASERS MOLECULAIRES

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur les possibilités de réalisation d'un maser optique utilisant l'énergie de vibration des gaz excités par l'azote activé.*
 Note (*) de M. FRANÇOIS LEGAY et Mme NICOLE LEGAY-SOMMAIRE,
 présentée par M. Alfred Kastler.

On discute la possibilité de réaliser un maser optique par excitation vibrationnelle des gaz CO et CO₂ par l'azote activé. Une inversion de population est prévue pour les J élevés des raies des branches P pour les transitions $\Delta p = 1$ de CO et le coefficient d'amplification maximal est calculé. Une discussion semi-quantitative montre qu'il doit être possible d'atteindre une inversion de population totale des niveaux $00^0 1 \rightarrow 10^0 0$ et $00^0 1 \rightarrow 02^0 0$ dans le cas de CO₂.

Des expériences récentes ⁽¹⁾ ont montré que les gaz CO, CO₂ et N₂O excités par l'azote activé par haute fréquence émettaient un spectre de luminescence dans la région de 4 à 5 μ . L'examen détaillé des résultats obtenus sur CO et CO₂ [(²), (³)] a permis d'éclaircir assez bien le mécanisme de cette luminescence. En particulier nous rappelons les points essentiels suivants : 1° la luminescence est provoquée par un transfert de l'énergie vibrationnelle de l'azote aux modes de vibrations des molécules CO ou CO₂ par collisions résonantes; 2° les niveaux vibrationnels et les niveaux rotationnels de CO excité sont séparément approximativement en équilibre de Boltzmann, définissant une température de vibration de 4600°K et une température de rotation d'environ 400°K, dans les conditions expérimentales suivantes : $p_{N_2} = 7,2$ torr, p_{CO} variant de 0,1 à 3,8 torr. Cette technique ouvre une possibilité de réaliser des inversions de populations vibrationnelles. Nous allons discuter cette possibilité.

Polanyi en 1961 ⁽⁴⁾ avait fait remarquer que si la température de rotation d'une molécule est inférieure à la température de vibration on obtient une inversion de population pour les raies de la branche P d'une bande de vibration-rotation à partir d'un certain nombre quantique de rotation. Cette inversion « partielle » des populations de deux niveaux de vibration-rotation n'est pas observable aisément dans le cas des expériences de Polanyi et ses collaborateurs sur la chimiluminescence de HCl et HBr ⁽⁵⁾. Par contre dans nos expériences sur la luminescence de CO la situation semble beaucoup plus favorable étant donnée la très grande différence entre les deux températures et le fait que les niveaux de rotation restent en équilibre pour des J très élevés. Dans le cas de CO₂ nous manquons de données sur les populations des différents niveaux, mais une discussion semi-quantitative peut aider à éclaircir le problème, d'autant plus que très récemment, Patel, Faust et Farlane ⁽⁶⁾ ont obtenu un effet laser sur certaines raies des branches P des transitions $00^0 1 \rightarrow 10^0 0$ et $00^0 1 \rightarrow 02^0 0$ de CO₂. Patel ⁽⁷⁾ a calculé le coefficient d'amplification théorique dans les branches P et R expliquant le résultat obtenu.

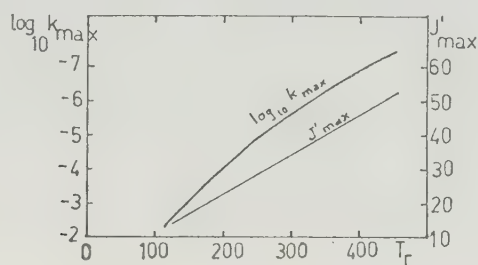
(2)

Cas de CO. — Le coefficient d'amplification par centimètre entre deux niveaux d'une molécule s'écrit

$$k d\nu = \frac{h\nu_{is}}{c} \left(N_s - N_i \frac{g_s}{g_i} \right) B_{s \rightarrow i} \mathcal{J}(|\nu - \nu_{is}|) d\nu,$$

où N_i et N_s sont le nombre de molécules présentes dans les niveaux inférieurs et supérieurs respectivement, g_i et g_s les degrés de dégénérescence respectifs de ces niveaux, ν_{is} la fréquence de la transition en cm^{-1} , $B_{s \rightarrow i}$ le coefficient d'émission induite et $\mathcal{J}(|\nu - \nu_{is}|)$ la distribution de la probabilité de présence des fréquences ν dans la raie.

Nous traiterons le cas d'une molécule diatomique dont les niveaux de vibration et les niveaux de rotation sont en équilibre de Boltzmann définissant une température de vibration T_v et une température de rotation T_r . Nous supposons que l'élargissement des raies est dû seulement à l'effet Doppler, ce qui est pratiquement le cas pour des



pressions ne dépassant pas quelques torr. Nous identifions la température de translation à la température de rotation. Dans ces conditions, le coefficient d'amplification au centre d'une raie de vibration-rotation correspondant à une transition $\Delta v = 1$ s'écrit d'après les données qu'on trouvera dans (8) :

$$k_p = \frac{p^{\frac{1}{2}}}{760} \frac{273}{T_r} \nu' S_{01} \left(\frac{mc^2}{2\pi k T_r \nu_{v' \rightarrow v'-1}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - e^{-\frac{hc}{k T_v} \nu_{v' \rightarrow v'-1}} \right) \frac{B_{hc}}{k T_r} (J' + 1) e^{-\frac{hc}{k T_v} G_{01}(v')},$$

$$e^{\frac{[-B_{v'} J'(J'+1) + D J'^2 (J'+1)^2] \frac{hc}{k T_r}}{1 - e^{\frac{hc}{k T_v} \nu_{v' \rightarrow v'-1}} + [-2(J'+1) B_{v'-1} - J'(J'+1) (B_{v'-1} - B_{v'}) + 3(J'+1)^2] \frac{hc}{k T_r}}},$$

où $p^{\frac{1}{2}}$ est la pression partielle de CO excité, en torr; S_{01} l'intensité intégrée de la bande fondamentale exprimée en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ en supposant toutes les molécules dans l'état $v=0$, B et D les constantes rotationnelles en cm^{-1} , ν' et J' les nombres quantiques vibrationnel et rotationnel de l'état supérieur, et m la masse de la molécule. Nous avons négligé l'auto-absorption. Si les températures de rotation et de vibration sont égales, k_p est négatif quel que soit J' , il y a absorption. Si $T_r < T_v$, k_p devient positif à partir d'une certaine valeur de J' . Pour éviter l'autoabsorption par les molécules non excitées il convient d'utiliser les transitions $2 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 2$, Le calcul de k_p a été fait pour les conditions les plus favorables

(3)

réalisées dans nos expériences, soient : $T_r = 4600^\circ\text{K}$, $p = 0,3$ torr, $v' = 2$, les constantes de CO utilisées sont celles données dans ⁽⁹⁾. Nous avons calculé les valeurs de J' donnant la valeur maximale de k_p pour plusieurs valeurs de T_r . Les valeurs de $k_{p\text{max}}$ et J'_{max} en fonction de T_r sont portées sur la figure 1. On voit que pour la température de rotation de nos expériences, soit $T_r = 4000^\circ\text{K}$ le coefficient d'amplification maximal est environ 10^{-7} par centimètre et donc beaucoup trop faible pour permettre l'observation de l'effet laser. Par contre pour $T_r = 1500^\circ\text{K}$ ce coefficient devient de l'ordre de 10^{-3} par centimètre, ce qui est largement suffisant pour l'observation d'un effet laser dans un résonateur optique d'une longueur de l'ordre du mètre. Cette température de 1500°K doit pouvoir être atteinte en refroidissant les parois du tube à l'azote liquide, car l'on sait ⁽¹⁰⁾ que les temps de relaxation rotationnelle sont extrêmement courts, de l'ordre de 10^{-9} s à 1 atm et que par conséquent l'équilibre rotation-translation-paroi doit être atteint rapidement.

Cas de CO₂. — La molécule CO₂ possède trois modes de vibrations fondamentales : un mode symétrique de valence $\nu_1 = 1388\text{ cm}^{-1}$, un mode de déformation $\nu_2 = 667\text{ cm}^{-1}$ et un mode antisymétrique de valence $\nu_3 = 2349\text{ cm}^{-1}$. D'après la discussion de ⁽³⁾ le transfert de l'énergie vibrationnelle de l'azote activé se fait de façon prépondérante sur ν_3 par suite de la quasi-coïncidence des fréquences [$\nu(\text{N}_2) = 2331\text{ cm}^{-1}$]. On a donc une méthode d'excitation sélective de la molécule CO₂ autorisant l'espoir d'observer des inversions de populations importantes. Les modes de vibration ν_1 et ν_2 ne peuvent être excités que de façon indirecte, soit par collision entre deux molécules de CO₂, soit par transition radiative à partir de ν_3 . D'autre part les temps de relaxation par collisions des différents modes de vibration ont été calculés par Witteman ⁽¹¹⁾; rapportés à 1 torr, ses calculs donnent pour 4000°K : $\tau_{\nu_1} = 2,7 \cdot 10^{-2}$ s, $\tau_{\nu_2} = 6,7 \cdot 10^{-3}$ s, $\tau_{\nu_3} = 5,7$ s. Donc la désexcitation par collisions du mode ν_3 est négligeable, et la désexcitation des modes ν_1 et ν_2 ne commence à devenir sensible qu'à des pressions supérieures à 0,1 torr. A des pressions de CO₂ faibles de l'ordre de 0,1 torr le mode de vibration ν_3 doit donc s'équilibrer avec N₂ excité et atteindre un peuplement correspondant à une température de 4600°K . Au contraire les niveaux ν_1 et ν_2 ne se peuplent que par des transitions radiatives relativement faibles issues des niveaux ν_3 et se vident par collisions moléculaires. On peut espérer une inversion de population totale entre les niveaux $00^0 1 \rightarrow 10^0 0$ et $00^0 1 \rightarrow 02^0 0$. Cherchons à évaluer le rapport des populations en faisant l'hypothèse simplificatrice que les niveaux ν_3 sont à 4600°K et les niveaux ν_1 et ν_2 sont équilibrés avec la translation. On a

$$\frac{N(00^0 1)}{N(10^0 0)} = \frac{P}{P} e^{-\omega_1 \frac{hc}{kT_v}} \left(1 - e^{-\omega_1 \frac{hc}{kT_v}} \right) e^{\omega_1 \frac{hc}{kT_r}} \times \left(1 - e^{-\omega_1 \frac{hc}{kT_u}} \right)^{-1} \left(1 - e^{-\omega_2 \frac{hc}{kT_r}} \right)^{-2} \left(1 - e^{-\omega_3 \frac{hc}{kT_r}} \right)^{-1},$$

(4)

où ω_1 , ω_2 et ω_3 sont les constantes vibrationnelles des niveaux ν_1 , ν_2 et ν_3 ; p et p' les pressions totale et partielle de CO_2 excité, respectivement. Les expériences sur CO_2 ⁽³⁾ ont montré que à 0,1 torr, $p'/p = 0,13$ et avec $T_v = 4600^\circ\text{K}$ et $T_{ir} = 4000^\circ\text{K}$ on obtient $N(00^0_1)/N(10^0_0) = 5,8$, de même

$$\frac{N(00^0_1)}{N(02^0_0)} = \frac{p'}{p} e^{-\omega_1 \frac{hc}{kT_v}} \left(1 - e^{-\omega_2 \frac{hc}{kT_v}}\right) e^{2\omega_2 \frac{hc}{kT_{ir}}} \times \left(1 - e^{-\omega_1 \frac{hc}{kT_{ir}}}\right)^{-1} \left(1 - e^{-\omega_2 \frac{hc}{kT_{ir}}}\right)^{-2} \left(1 - e^{-\omega_3 \frac{hc}{kT_{ir}}}\right)^{-1} \simeq 4,0.$$

L'inversion de population est donc considérable et bien que ce calcul soit approximatif on peut espérer un effet laser sur la totalité des raies de rotation.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) F. LEGAY et P. BACHEWITZ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5305; F. LEGAY et N. LEGAY-SOMMAIRE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2644.

(2) N. LEGAY-SOMMAIRE et F. LEGAY (à paraître).

(3) F. LEGAY (à paraître).

(4) J. C. POLANYI, *J. Chem. Phys.*, 31, 1961, p. 347.

(5) J. C. POLANYI, *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 3, 1963, p. 471.

(6) C. K. N. PATEL, W. L. FAUST et R. A. Mc FARLANE, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 9, 1964, p. 500.

(7) C. K. N. PATEL, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 588.

(8) S. S. PENNER, *Quantitative Molecular spectroscopy and gas emissivities*, Addison-Wesley, 1959.

(9) R. HERMAN, W. S. BENEDICT, G. E. MOORE et S. SILVERMAN, *Astrophys. J.*, 135, 1962, p. 277.

(10) T. L. COTTRELL et J. C. McCoubrey, *Molecular Energy Transfer in gases*, Butterworths, 1961.

(11) W. J. WITTEMAN, *Philips Res. Repts. Suppl.* n° 2, 1963.

(Laboratoire d'Infrarouge, Chimie physique, Faculté des Sciences,
Orsay, Seine-et-Oise.)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Réalisation d'un laser utilisant l'énergie de vibration des gaz excités par l'azote activé (CO, CO₂ et N₂O). Note (*) de Mme NICOLE LEGAY-SOMMAIRE, MM. LUCIEN HENRY et FRANÇOIS LEGAY, présentée par M. Alfred Kastler.*

En utilisant l'énergie de vibration de l'azote activé par décharge H. F., des oscillations laser ont été observées sur les fréquences de la transition $00^{\circ}1 \rightarrow 10^{\circ}0$ de CO₂ et N₂O. Une faible quantité d'oxygène ajoutée à l'azote permet d'obtenir des puissances de sortie remarquablement élevées, de l'ordre de 300 mW sur les raies les plus intenses de CO₂. De nombreuses oscillations laser ont également été observées sur les fréquences de vibration de CO.

L'azote activé par une décharge haute fréquence possède la propriété de provoquer une luminescence intense dans la région de 4 à 5 μ lorsqu'on le mélange aux gaz CO, CO₂ ou N₂O (¹). On sait que l'azote activé contient une grande proportion de molécules N₂ vibrationnellement excitées dans l'état électronique fondamental (²). L'analyse des résultats obtenus a permis de confirmer solidement l'hypothèse d'un mécanisme de luminescence par transfert de l'énergie vibrationnelle de N₂ aux modes de vibration des molécules CO, CO₂ et N₂O grâce à des collisions inélastiques résonnantes. En effet le premier niveau de vibration de N₂ se trouve à 2331 cm⁻¹, celui de CO à 2143 cm⁻¹, les niveaux $00^{\circ}1$ (vibration de valence antisymétrique ν_3) de CO₂ et N₂O respectivement à 2349 et 2224 cm⁻¹. La coïncidence assez bonne de ces niveaux permet donc un transfert rapide de l'énergie de vibration de l'azote. Cette hypothèse, ainsi que l'observation d'une température de vibration très élevée (4600°K) et d'une température de rotation basse (430°K) avait permis de prévoir la possibilité d'un effet laser, assez difficile sur CO, mais très aisé sur CO₂ grâce au caractère sélectif du transfert (³).

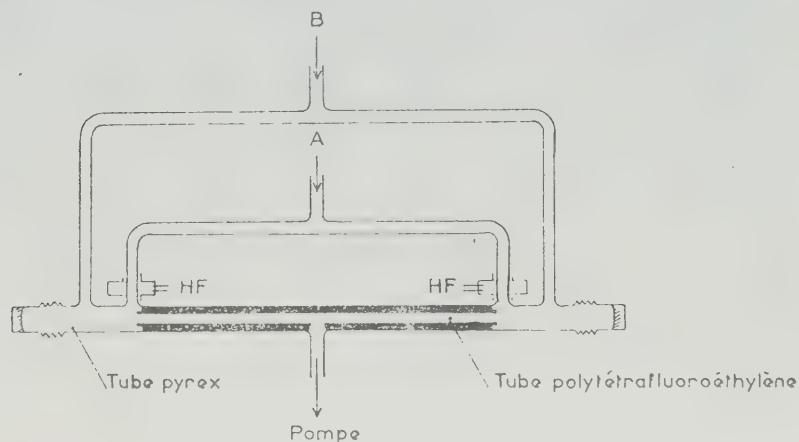
Très récemment C. K. N. Patel a pu observer en utilisant l'azote activé un effet laser sur certaines raies de la transition $00^{\circ}1 \rightarrow 10^{\circ}0$ de CO₂ et N₂O [(⁴), (⁵)]. Une excellente confirmation était ainsi apportée aux prévisions précédentes.

Les expériences décrites dans cette Note ont été effectuées à l'aide d'un appareillage assez semblable à celui de Patel mais qui nous a permis d'obtenir des puissances de sortie sur les raies laser de CO₂ et N₂O très supérieures à celles qu'il indique dans ses articles. De plus il nous a été possible d'observer un grand nombre d'oscillations laser sur des fréquences de vibrations qu'on peut attribuer à CO. L'appareillage est représenté d'une façon très schématique sur la figure. Cette figure a surtout pour but de mettre en évidence les différences entre le montage de Patel et le nôtre. Le dispositif de réglage des miroirs n'est pas montré.

L'azote est introduit par l'entrée A et pénètre, après avoir traversé une cavité H. F., dans le tube de réaction par deux ajustages situés à 72 cm

(2)

l'un de l'autre. Les cavités H. F. sont alimentées chacune par un générateur fournissant environ 130 W à 2 450 Mc/s. La décharge reste localisée à l'intérieur des cavités et ne s'étend jamais dans le tube de réaction. Ce dernier est constitué par un tube en polytétrafluoroéthylène de 17 mm de diamètre, placé à l'intérieur d'un tube en pyrex. Des expériences préliminaires nous ont montré en effet qu'une paroi en polytétrafluoroéthylène a un pouvoir désactivant sur l'azote inférieur à celui d'une paroi en pyrex. Les gaz CO, CO₂ ou N₂O sont introduits par l'entrée B et se mélangent donc à l'azote activé dans la cavité optique. Les miroirs concaves de la cavité optique ont 110 cm de rayon de courbure et sont situés à 125 cm



l'un de l'autre. L'un des miroirs est métallisé complètement à l'or; l'autre, en germanium, est métallisé à l'or à l'exception d'une surface annulaire de 10 mm de diamètre intérieur et de 12 mm de diamètre extérieur, afin de permettre la sortie du faisceau lumineux. Celui-ci peut être focalisé par une lentille de sel gemme sur la fente d'entrée d'un monochromateur Perkin-Elmer 98 G équipé d'un réseau de 75 traits/mm et d'une thermopile comme détecteur. Le mélange gazeux est évacué par une pompe à palette de 25 m³/h. Sa vitesse d'écoulement dans la zone de réaction est d'environ 14 m/s.

Les premiers résultats obtenus ont été les suivants :

1. *Expérience sur CO₂.* — a. N₂ pur est envoyé par l'entrée A, sous une pression d'environ 0,45 torr et CO₂ pur par l'entrée B sous une pression d'environ 0,05 torr. On observe neuf raies d'émission laser, identifiées comme étant les raies de vibration-rotation P(12) à P(28) de la transition 00°1 → 10°0. Les raies P(14) à P(26) ont été déjà obtenues par Patel (1) et les fréquences des deux nouvelles raies observées sont :

$$\nu[P(12)] = 951,2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu[P(28)] = 936,8 \text{ cm}^{-1}$$

(3)

Ces deux raies laser ont d'ailleurs été observées par Patel ⁽⁶⁾ en excitant le gaz pur par une décharge dans la cavité optique. La précision sur l'étalement est estimée à $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$.

La puissance totale de l'émission est d'environ 200 mW et la puissance de sortie sur chacune des raies les plus intenses P(18), P(20) et P(22) est supérieure à 30 mW.

b. Un mélange d'azote et d'oxygène (ce dernier en très faible proportion) est envoyé par l'entrée A sous une pression de 2 torr. Un mélange d'anhydride carbonique (environ 0,2 torr) et d'azote (1,8 torr) est envoyé par l'entrée B.

Dans ces conditions la puissance d'émission est considérablement augmentée par rapport à l'expérience précédente et atteint environ 1 W. Les raies les plus intenses sortent avec une puissance supérieure à 300 mW.

Il semble que la présence d'une faible quantité d'oxygène favorise considérablement la formation d'azote vibrationnellement excité dans la décharge par un processus qui reste à élucider. L'azote mélangé à l'anhydride carbonique contribue également à l'augmentation de la puissance, peut-être en favorisant le dépeuplement du niveau inférieur 10^00 par collision moléculaire, tandis que le niveau supérieur 00^01 est beaucoup moins affecté.

2. *Expérience sur N_2O .* — a. N_2 pur est envoyé par A sous une pression de 0,95 torr et N_2O par B sous une pression de 0,05 torr environ. On observe 15 raies identifiées comme étant les raies P(11) à P(25) de la transition $00^01 \rightarrow 10^00$. Les raies P(12) à P(25) ont été observées par Patel ⁽⁵⁾. La fréquence de la nouvelle raie obtenue est :

$$\nu[\text{P}(11)] = 929,5 \text{ cm}^{-1}.$$

La puissance totale est d'environ 20 mW et la puissance de chacune des raies les plus intenses, P(18), P(19), P(20), est supérieure à 3 mW.

b. Le mélange de N_2 et de O_2 est envoyé sous une pression de 1,8 torr par l'entrée A. Le mélange de N_2O (0,2 torr) et de N_2 (2,5 torr) est envoyé par B. La puissance d'émission totale est d'environ 190 mW et la puissance sur chacune des raies les plus intenses supérieures à 30 mW; donc, comme dans le cas de CO_2 , la présence d'oxygène dans la décharge et d'azote dans N_2O conduit à une augmentation importante de la puissance émise.

3. *Expériences avec CO .* — Aucun effet laser n'a pu être observé en utilisant l'azote pur. Par contre, en envoyant par l'entrée A le mélange azote-oxygène sous une pression de 2 torr et l'oxyde de carbone pur par l'entrée B sous une pression de 0,1 torr environ nous avons pu observer 36 raies d'émission laser. Les fréquences mesurées sont données dans le tableau I.

Les fréquences des raies (3) et (4) coïncident avec des fréquences de raies observées par Patel ⁽⁷⁾ dans une expérience où l'oxyde de carbone

(4)

pur est excité directement par une décharge dans la cavité laser; l'auteur attribue ces raies à la transition vibrationnelle 9-8 de CO.

L'identification des raies observées est difficile parce que les constantes vibrationnelles et rotationnelles données dans la littérature pour CO ont été déterminées pour des nombres quantiques de vibration peu élevés.

TABLEAU I.

N° de la raie.	Fréquence (cm ⁻¹).	N° de la raie.	Fréquence (cm ⁻¹).
(1).....	1 897,2	(19).....	1 817,3
(2).....	1 892,4	(20).....	1 813,0
(3).....	1 888,3	(21).....	1 808,8
(4).....	1 880,3	(22).....	1 804,3
(5).....	1 876,0	(23).....	1 800,6
(6).....	1 871,9	(24).....	1 796,4
(7).....	1 867,6	(25).....	1 787,8
(8).....	1 863,5	(26).....	1 783,8
(9).....	1 859,4	(27).....	1 779,8
(10).....	1 855,4	(28).....	1 771,3
(11).....	1 850,8	(29).....	1 767,3
(12).....	1 846,7	(30).....	1 762,9
(13).....	1 842,4	(31).....	1 758,8
(14).....	1 838,1	(32).....	1 754,6
(15).....	1 834,0	(33).....	1 750,4
(16).....	1 830,0	(34).....	1 742,0
(17).....	1 825,7	(35).....	1 738,3
(18).....	1 821,6	(36).....	1 730,7

La puissance totale émise est d'environ 370 mW et la puissance sur chacune des raies les plus intenses est supérieure à 20 mW.

En conclusion, l'azote activé constitue une source d'énergie vibrationnelle permettant de réaliser des oscillations laser sur un grand nombre de fréquences de vibrations moléculaires avec une puissance considérable. Une étude plus approfondie est en cours afin de préciser les résultats préliminaires décrits dans cette Note.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) F. LEGAY et P. BARCHWITZ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5305; N. LEGAY-SOMMAIRE et F. LEGAY, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 917; F. LEGAY, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 999.

(2) F. KAUFMAN et J. R. KELSO, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 510; K. DRESSLER, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1621; J. E. MORGAN et J. H. SCHIFF, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 903

(3) F. LEGAY et N. LEGAY-SOMMAIRE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 99.

(4) C. K. N. PATEL, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 617.

(5) C. K. N. PATEL, *Appl. Phys. Lett.*, 6, 1965, p. 12.

(6) C. K. N. PATEL, *Phys. Rev.*, 136, 1964, p. A 1187.

(7) C. K. N. PATEL et R. J. KERL, *Appl. Phys. Lett.*, 5, 1964, p. 81.

(Laboratoire de Spectroscopie moléculaire,
12, rue Cuvier, Paris, 5^e.)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Mise en évidence de 85 oscillations laser nouvelles sur trois transitions vibrationnelles de l'anhydride carbonique.*
 Note (*) de MM. CHARLES FRAPARD, PIERRE LAURES, MAURICE ROULOT, XAVIER ZIEGLER et M^{me} NICOLE LEGAY-SOMMAIRE, présentée par M. Alfred Kastler.

L'utilisation d'un prisme placé à l'intérieur de la cavité d'un laser CO₂ continu nous a permis d'observer 132 raies laser.

Vingt-sept nouvelles raies ont été mises en évidence sur la transition vibrationnelle 00⁰1 — 02⁰0 et 33 sur la transition 00⁰1 — 10⁰0. Vingt-cinq raies d'une nouvelle transition vibrationnelle ont été observées pour la première fois. La concordance satisfaisante entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées a permis de l'identifier comme étant la transition 01¹1 — 03¹0.

Une coïncidence entre deux raies de vibration-rotation : P(56) de la transition 00⁰1 — 02⁰0 et P(23) de la transition 01¹1 — 03¹0 donne une transition laser très intense à 11,0165 μ .

A partir d'un niveau de rotation J de l'état 00⁰1, on peut obtenir quatre transitions de vibration-rotation : une raie P et une raie R pour chaque niveau d'arrivée 02⁰0 et 10⁰0 (¹). Patel (²), Howe (³) et Mac Farlane (⁴), Frapard (¹) ont identifié un certain nombre de ces raies en émission laser.

A cause de la compétition, il n'apparaît que les raies de gain le plus élevé. Cette compétition peut être supprimée en introduisant un prisme dans la cavité laser (⁵). La cavité n'est ainsi accordée que pour une faible bande de fréquences variable avec la rotation du miroir placé derrière le prisme. Nous avons ainsi obtenu 60 nouvelles raies appartenant à ces deux transitions vibrationnelles.

Cette méthode nous a permis également de mettre en évidence 25 oscillations laser appartenant à la branche P de la transition $\pi_g - \pi_u$, 01¹1 — 03¹0 (¹).

TABLEAU I.

Transitions laser 00⁰1 — 10⁰0.

ν (cm ⁻¹) mesuré.	ν (cm ⁻¹) calculé.	Transition.	ν (cm ⁻¹) mesuré.	ν (cm ⁻¹) calculé.	Transition.
1060,61	1060,60	P (4)	1070,43	1070,49	R (8)*
1059,04	1058,98	P (6)*	1071,87	1071,91	R (10)*
1057,31	1057,33	P (8)*	1073,28	1073,30	R (12)*
1029,44	1029,45	P (38)*	1074,63	1074,67	R (14)*
1027,38	1027,38	P (40)*	1084,63	1084,65	R (30)*
1025,27	1025,30	P (42)*	1085,75	1085,77	R (32)*
1023,17	1023,18	P (44)*	1086,84	1086,89	R (34)*
1021,03	1021,05	P (46)*	1087,90	1087,95	R (36)*
1018,85	1018,89	P (48)*	1088,97	1089,00	R (38)*
1016,67	1016,70	P (50)*	1090,04	1090,03	R (40)*
1014,46	1014,49	P (52)*	1090,99	1091,02	R (42)*
1012,25	1012,26	P (54)*	1092,00	1092,00	R (44)*
1010,00	1010,01	P (56)*	1093,02	1092,94	R (46)*
1007,76	1007,73	P (58)	1093,85	1093,87	R (48)
1005,38	1005,43	P (60)	1094,81	1094,76	R (50)
1067,50	1067,56	R (4)	1095,71	1095,63	R (52)
1068,89	1069,04	R (6)*			

(2)

TABLEAU II.

Transitions laser 00°1 — 02°0.

ν (cm ⁻¹) mesuré.	ν (cm ⁻¹) calculé.	Transition.	ν (cm ⁻¹) mesuré.	ν (cm ⁻¹) calculé.	Transition.
957,76	957,81	P (4)	982,08	982,09	R (30)*
956,16	956,20	P (6)*	983,19	983,25	R (32)*
918,65	918,70	P (40)*	984,35	984,38	R (34)*
916,51	916,56	P (48)*	985,42	985,48	R (36)*
914,41	914,39	P (50)*	986,49	986,55	R (38)*
912,16	912,20	P (52)*	987,56	987,60	R (40)*
909,92	909,98	P (54)	988,63	988,63	R (42)*
907,73	907,74	P (56)*	989,61	989,62	R (44)*
964,74	964,78	R (4)	990,54	990,59	R (46)*
966,18	966,26	R (6)*	991,47	991,54	R (48)*
967,73	967,72	R (8)*	992,46	992,45	R (50)*
969,09	969,15	R (10)*	993,34	993,34	R (52)
970,50	970,56	R (12)*	994,18	994,20	R (54)
980,87	980,91	R (28)*			

Appareillage utilisé. — Le tube employé, de 1,90 m de long et 18 mm de diamètre intérieur, est fermé à l'une de ses extrémités par un miroir concave de 4 m de rayon de courbure; à l'autre extrémité par une fenêtre en chlorure de sodium à l'incidence de Brewster (*). Un prisme de chlorure de sodium est placé derrière cette fenêtre. Son angle au sommet de 68°40' est tel que ses deux faces soient voisines de l'incidence brewstérienne à 10 μ . Le miroir extérieur placé derrière le prisme peut tourner autour d'un axe vertical passant approximativement par l'arête du prisme. Ce miroir est plan, percé en son centre sur 2 mm de diamètre.

La décharge est excitée par courant continu : la tension étant de l'ordre de 6 000 V et le courant de 10 mA dans le cas du CO₂ pur. $p_{\text{CO}_2} = 1,5$ torr. Dans le cas d'un mélange CO₂-N₂-He, les pressions étaient environ $p_{\text{CO}_2} = 0,8$ torr, $p_{\text{N}_2} = 1,2$ torr, $p_{\text{He}} = 1,5$ torr, les tensions et courant de fonctionnement 12 000 V et 15 mA.

TABLEAU III.

Transitions lasers 01°1 — 03°0.

ν (cm ⁻¹) mesuré.	ν (cm ⁻¹) calculé.	Transition.	ν (cm ⁻¹) mesuré.	ν (cm ⁻¹) calculé.	Transition.
911,29	911,43	P (19)	896,98	897,11	P (34)*
909,50	909,65	P (21)*	896,42	896,57	P (35)*
907,73	907,85	P (23)*	894,97	895,11	P (36)*
906,62	906,71	P (24)*	894,53	894,61	P (37)*
905,92	906,02	P (25)*	893,02	893,09	P (38)
904,69	904,84	P (26)*	892,58	892,64	P (39)
904,08	904,18	P (27)*	890,99	891,05	P (40)
902,85	902,94	P (28)*	890,51	890,64	P (41)
902,12	902,31	P (29)*	888,93	888,98	P (42)
900,90	901,02	P (30)*	888,53	888,61	P (43)
900,33	900,42	P (31)*	886,76	886,89	P (44)
899,00	899,08	P (32)*	886,49	886,57	P (45)
898,35	898,51	P (33)*			

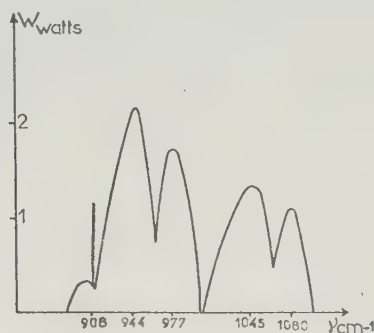
(3)

Interprétation des résultats. — Une analyse systématique du spectre d'émission entre 9 et 11,5 μ a été faite. L'ensemble des résultats est consigné dans les tableaux I, II et III. La précision des mesures a été estimée à $\pm 0,15 \text{ cm}^{-1}$ (Monochromateur Perkin-Elmer 112 G). Les raies déjà observées n'ont pas été indiquées. Les raies marquées par un astérisque (*) ont été obtenues également en CO_2 pur.

Quoiqu'il y ait un faible décalage systématique entre les fréquences calculées et observées, l'identification de la transition $01^1_1 \rightarrow 03^1_0$ est confirmée par l'excellente coïncidence des écarts respectifs entre raies calculées d'une part, entre raies observées d'autre part. L'identification a été facilitée par l'observation du dédoublement du type *L*.

Les énergies des niveaux de vibration et les constantes rotationnelles sont données par C. P. Courtoy (¹⁰), à l'exception de B_{011}^a et B_{011}^c qui ont été calculées à partir des constantes de Courtoy (¹⁰). Les constantes vibrationnelles et rotationnelles des niveaux 03^1_0 sont celles de Plyler (¹¹). D_{011} inconnu, a été pris égal à D_{0310} .

Pour une position donnée du prisme, on observe cinq ou six raies simultanément si l'on est dans une zone à gain fort et une ou deux si l'on est dans une zone à gain faible. On a représenté sur la figure 1 la puissance totale du laser en fonction de la rotation du miroir. En abscisse, on a porté, au lieu de l'angle, la fréquence sur laquelle est réglée la cavité.



On reconnaît sur cette courbe les enveloppes des bandes de vibration-rotation, à l'exception d'une raie très intense à $907,73 \text{ cm}^{-1}$. L'intensité de cette raie implique que les profils Doppler des raies P (23) et P (56) soient pratiquement confondus, c'est-à-dire que l'écart entre ces deux raies soit inférieur à $0,003 \text{ cm}^{-1}$. D'autre part, on remarque que l'écart moyen entre fréquences calculées et observées pour la transition $\pi_g - \pi_u$ est également proche de $0,11 \text{ cm}^{-1}$; ceci tendrait à prouver que la fréquence vibrationnelle calculée de cette transition n'est pas très bonne et qu'il y aurait probablement lieu de modifier légèrement les constantes vibrationnelles de Courtoy (¹⁰). Ceci placerait la lacune centrale de la

(4)

transition $01^1_1 \rightarrow 03^1_0$ à $927,11 \text{ cm}^{-1}$ au lieu de $927,22 \text{ cm}^{-1}$. Toutefois, il serait bon de reprendre ces expériences avec un spectromètre à haute résolution afin d'obtenir des résultats plus précis.

La grande intensité observée sur les raies laser de la transition $\pi_g - \pi_u$, même en CO_2 pur, permet de penser que l'état 01^1_1 est peuplé à partir de l'état 00^0_1 par collisions moléculaires.

(*) Séance du 2 mai 1966.

(1) Nous utilisons ici 02^0_0 au lieu de 10^0_0 et inversement (2); 03^1_0 au lieu de 11^1_0 (3).

(2) G. AMAT et M. PIMBERT, *J. Mol. Spect.*, 16, 1965, p. 278. G. Amat a montré qu'il convenait de permuter les attributions traditionnelles des bandes ν_1 et $2\nu_2$ du gaz carbonique.

(3) G. AMAT et CHEDVIN, Communication privée.

(4) C. K. N. PATEL, *Phys. Rev.*, 136, 1964, h. A 1187.

(5) J. A. HOWE, *Appl. Phys. Lett.*, 7, n° 1, 1965.

(6) R. A. MAC FARLANE et J. A. HOWE, *Phys. Lett.*, 19, n° 3, 1965.

(7) C. FRAPARD, P. LAURÈS et M. ROULOT, *Comptes rendus*, 262, série B, 1966, p. 45.

(8) A. L. BLOOM, *Appl. Phys. Lett.*, 2, 1963, p. 101.

(9) C. K. N. PATEL, *Appl. Phys. Lett.*, 7, n° 9, 1965.

(10) C. P. COURTOY, *Can. J. Phys.*, 35, 1957, p. 608; *Mol. Spect.*, 2, n° 2, 1958; *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, 73, n° 5, 1959.

(11) A. G. MAKI, E. K. PLYLER et R. J. THIBAUT, *J. of Res. of the National Bureau of Standards (Physics and Chemistry)*, 67 A, n° 3, 1963).

(Centre de Recherches de la C. G. E.,

Département Recherches physiques de base, Marcoussis, Essonne

et Laboratoire de Recherches physiques,

Faculté des Sciences de Paris, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5^e.)

Reprinted from

Volume 12, Number 2

APPLIED PHYSICS LETTERS

15 January 1968

INTERPRETATION AND MECHANISM OF THE CS₂-N₂ LASER

Nicole Legay-Sommaire

Laboratoire de Photophysique Moléculaire*

Laboratoire des Recherches Physiques

Faculté des Sciences

9 quai St. Bernard

Paris (5^e), France

(Received 4 December 1967)

A new interpretation of the CS₂-N₂ laser lines is proposed. The lines are attributed to the 02⁰1-12⁰0 transition. The abnormal intensities observed for two lines are interpreted as arising from their coincidence with two lines of the 02²1-12²0 system.

The interpretation is consistent with the hypothesis of a vibrational transfer from N₂.

Patel¹ obtained laser transitions for a N₂-CS₂ system but was unable to propose a satisfactory interpretation for the 10 lines he observed in the 870 cm⁻¹ region. Maki² interpreted the lines as *P*(28) to *P*(46) of the 00⁰1-10⁰0 transition the upper level of which lies at 1535.35 cm⁻¹; the fit is very good between observed and calculated wave numbers. However, this interpretation does not account for the abnormally strong intensity of the 870.38 cm⁻¹ and 866.20 cm⁻¹ lines observed by Patel and, furthermore, the 00⁰1 level is far from the *v* = 1 N₂ level (2331 cm⁻¹) so that no vibrational energy transfer can occur between the two levels as was remarked by Maki.

In the 870 to 890 cm⁻¹ region, there exist five possible transitions whose moments are very close to that of the 00⁰1-10⁰0 transition. Table I shows the band centers calculated from the data of Stoicheff³ and Agar, et al.⁴

If $\Delta_u - \Delta_g$ and $\pi_g - \pi_u$ were responsible for the laser emission, Patel ought to have found twice the number of lines he observed since Δ - Δ and π - π transitions contain odd and even *J* lines. The frequencies of the 10⁰1-20⁰0 transition do not fit Patel's laser lines and we can thus eliminate this system from the discussion.

The transition which seems to be the most probable is 02⁰1-12⁰0 because the upper level (2324.54 cm⁻¹) is almost perfectly resonant with the *v* = 1 N₂ level (2331 cm⁻¹).

Table II shows that the calculated frequencies for these transitions give a good fit to the observed frequencies as do those calculated for the 00⁰1-10⁰0 transitions.

We seek to explain not only the frequencies but also the abnormal intensities for the very strong

P(30) and *P*(46) lines. The pairs of levels 02⁰1 and 02²1 are not separated by more than a few cm⁻¹, and similarly for the pairs 12⁰0 and 12²0, so that the vibrational populations of the Δ levels must be very close to those of the corresponding Σ levels. However the density of rotational states for Δ levels is twice that of Σ levels so that Δ rotational populations will be about one-half those of Σ levels. Population inversion must be as easy for Δ as for Σ levels, but the amplification coefficient for the Δ - Δ transition will be half of that for the Σ - Σ transition. Conse-

Table I. CS₂: Possible Transitions in the Laser Region.

Transition	Upper level (cm ⁻¹)	Lower level (cm ⁻¹)	Band center (cm ⁻¹)
02 ⁰ 1-12 ⁰ 0	2324.54 ^(a)	1447.13 ^(b)	877.41
02 ² 1-12 ² 0	2317.52 ^(c)	1438.71 ^(d)	878.81
10 ⁰ 1-20 ⁰ 0	2185.92 ^(a)	1313.47 ^(b)	872.45
01 ¹ 1-11 ¹ 0	1932.15 ^(c)	1047.04 ^{(a),(b)}	885.11
00 ⁰ 1-10 ⁰ 0	1535.35 ^(a)	657.98 ^(b)	877.37

^(a) Experimental frequencies, ref. 4, Table 3B.

^(b) Experimental or sum of experimental frequencies, ref. 3, Table III.

^(c) Calculated from ref. 4, Table 4.

^(d) $\nu_{1220}-0220$ from ref. 3, added to ν_{0220} calculated from ref. 4.

Table II. Observed and Calculated Transitions of CS₂ in cm⁻¹.

Obs. Patel (ref. 1)	Calc. 00 ⁰ 1-10 ⁰ 0 (ref. 2)	Calc. 02 ⁰ 1-12 ⁰ 0
870.90	<i>P</i> (28)	870.85
870.38 ^(*)	<i>P</i> (30)	870.35
869.85	<i>P</i> (32)	869.85
869.33	<i>P</i> (34)	869.34
868.82	<i>P</i> (36)	868.82
868.31	<i>P</i> (38)	868.31
867.80	<i>P</i> (40)	867.79
867.27	<i>P</i> (42)	867.26
866.73	<i>P</i> (44)	866.73
866.20 ^(*)	<i>P</i> (46)	866.20

(*) Abnormally high intensity.

*Groupe de Recherches du C.N.R.S. associé à la Faculté des Sciences d'Orsay.

quently it is not surprising that the Δ - Δ system cannot be directly observed.

The enhancement of $P(30)$ and $P(46)$ intensities can be explained by the superposition of these two lines with two lines arising from another system. This requires the superposition to be within the Doppler line width (0.0014 cm^{-1}) in which case the gains are additive and the observed intensity should increase. Such a phenomenon has been observed in the CO_2 laser.⁵

In the N_2 - CS_2 laser it is precisely the Δ - Δ system that should produce this effect if two coincidences exist.

It proved necessary to calculate the frequencies of the lines for the 02^21 - 12^20 transition. For this, we require the rotational constants. Since B_{02^21} is not perturbed by Fermi resonance we can consider $B_{02^21} = B_{02^01}^0$, and knowing the perturbed and unperturbed levels it is easily shown that $B_{02^01} = 0.93B_{02^01}^0 + 0.07B_{10^01}^0$. Note that within the precision that we need, $0.07B_{10^01}^0$ can be taken to be equal to $0.07B_{10^01}$. B_{10^01} is known.⁴ B_{02^01} can be calculated with α values given by Agar et al.⁴ and which take into account the Fermi resonance. One then finds $B_{02^21} = 0.10886 \text{ cm}^{-1}$. The Fermi resonance perturbation of B_{12^20} and B_{12^00} should be of the same order of magnitude and we can assume that they are equal without introducing significant error; we therefore take $B_{12^20} = 0.10936 \text{ cm}^{-1}$. We take $D = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$;⁴ l doubling for Δ levels can be neglected.

The band center of the 02^21 - 12^20 transition calculated from⁴ lies at 878.81 cm^{-1} . From the calculation of the rotational terms, and with a small shift of the center of the band, the $P(34)$ and $P(50)$ lines from the 02^21 - 12^20 transition can be superposed respectively with $P(30)$ and $P(46)$ lines of the 02^01 - 12^00 transition, the error being of the order of 0.007 cm^{-1} as shown in Table III. Since the Doppler width is 0.0014 cm^{-1} , one might expect a better fit but it should be remarked that the value of $B'-B''$ is known to within an error of, at best, $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (ref. 4) which gives a minimum error of $7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ for the interval $P(34)$ - $P(50)$.

If we make the $P(34)$ (Δ system) coincide with $P(30)$ (Σ system) and $P(50)$ (Δ system) with $P(46)$ (Σ

Table III. Line Intervals.

Transition	Line Intervals
02^01 - 12^00	$P(30)$ - $P(46) = 4.168 \text{ cm}^{-1}$
02^21 - 12^20	$P(34)$ - $P(50) = 4.161 \text{ cm}^{-1}$
00^01 - 10^00	$P(30)$ - $P(46) = 4.151 \text{ cm}^{-1}$

system) then we obtain for $\nu_{02^01-12^00} - \nu_{02^21-12^20}$ a value of $+0.945 \text{ cm}^{-1}$; this will give $\nu_{02^21-12^20} = 878.355 \text{ cm}^{-1}$ instead of 878.81 cm^{-1} .

It can easily be shown that $\nu_{02^21-12^20} = \nu_{00^01-00^00} - \nu_{12^20-02^20} + 2x_{23}$; the frequencies $\nu_{00^01-00^00} = 1535.35$ (ref. 4) and $\nu_{12^20-02^20} = 643.64 \text{ cm}^{-1}$ (ref. 3) are experimental results so that we can calculate $x_{23} = -6.677 \text{ cm}^{-1}$. Agar et al. give $x_{23} = -6.45 \text{ cm}^{-1}$, Stoicheff gives $x_{23} = -6.67 \text{ cm}^{-1}$ (this last value seems to be the best to fit the experimental results of Patel). The shift of the band center compared to the value calculated from ref. 4 is then 0.45 cm^{-1} which is not unreasonable if we consider the differences between observed and calculated frequencies found by Agar et al.

We conclude that the 02^01 - 12^00 system is responsible for the laser lines observed by Patel and that the intensity enhancement of $P(30)$ and $P(46)$ lines can be reasonably explained by the superposition of these lines respectively with $P(34)$ and $P(50)$ from the 02^21 - 12^20 transition. A consistent explanation of the CS_2 - N_2 laser can be obtained if we postulate, in contradiction to Maki, that the mechanism which populates the 02^01 and 02^21 levels is principally a vibrational energy transfer from activated N_2 to CS_2 .

The author is indebted to Dr. S. Leach and Dr. F. Legay for clarification and improvement of the manuscript and for helpful discussions.

¹C. K. N. Patel, *Appl. Phys. Letters* **7**, 273 (1965).

²A. G. Maki, *Appl. Phys. Letters* **11**, 204 (1967).

³B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **36**, 218 (1958).

⁴D. Agar, E. K. Plyler, and E. D. Tidwell, *J. Research. N.B.S.* **66A**, 259 (1962).

⁵C. Frapard, P. Laures, M. Roulot, X. Ziegler, and N. Legay-Sommaire, *C. R. Acad. Sci.* **262**, 1340 (1966).

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Étude du laser à CO-N₂ : sélection des raies, évaluation de l'amplification et des populations vibrationnelles.*

Note (*) de M. FRANÇOIS LEGAY, M^{me} NICOLE LEGAY-SOMMAIRE et M. GUY TAÏEB, présentée par M. René Lucas.

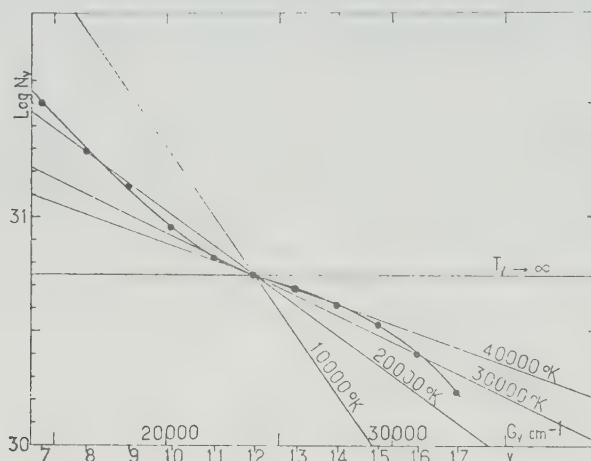
L'étude des raies d'émission d'un laser à CO-N₂, rendu sélectif par l'emploi d'un prisme dans la cavité optique, a permis une meilleure détermination des constantes vibrationnelles de CO ainsi qu'une estimation de la population des niveaux vibrationnels en jeu. L'importance des parois du tube laser a été constatée et une meilleure compréhension du mécanisme a été obtenue.

Poursuivant l'étude du laser à N₂⁺-CO décrit dans une Note précédente (1) nous avons étalonné les raies d'émission observées et rendu la cavité optique sélective par rapport aux fréquences en intercalant un prisme de fluorine entre la fenêtre et le miroir extérieur. Le miroir intérieur est de 4 m de rayon de courbure et le miroir extérieur, plan, peut tourner autour d'un axe parallèle à l'axe du prisme. Ce montage nous a permis, en outre, de mesurer le coefficient d'amplification d'un certain nombre de raies.

Au cours de ces expériences, nous avons constaté que l'état des parois jouait un rôle prépondérant dans le fonctionnement du laser. Les tubes de téflon étant refroidis à l'air comprimé le laser fonctionne pendant plusieurs dizaines d'heures à puissance constante. Mais, si le refroidissement cesse, l'émission s'interrompt au bout de quelques heures et ne peut être rétablie même après un refroidissement énergique. On constate que la fluorescence visible est considérablement atténuée et que l'intérieur du tube est noirci par un important dépôt carboné dans la région où se mélangent les gaz. Après un nettoyage au mélange sulfonitrique des tubes de téflon, le laser retrouve son régime normal et pendant les premières minutes fonctionne sans qu'il soit besoin d'ajouter d'oxygène à l'azote. La puissance décroît ensuite rapidement et il est nécessaire d'ajouter de l'oxygène pour retrouver la puissance normale. Cette observation est à rapprocher des mesures d'Evenson et Burch (2) qui ont constaté que la recombinaison des atomes d'azote sur le quartz est beaucoup plus forte que sur le téflon propre, et qu'un peu d'oxygène ajouté à l'azote diminue considérablement cette recombinaison. De même, dans le cas du laser CO-N₂⁺, dès que celui-ci commence à être pollué par les produits de la réaction azote-oxyde de carbone, l'addition d'un peu d'oxygène améliore simultanément la fluorescence visible et l'effet laser. Il semble donc que l'oxygène empêche la recombinaison des atomes d'azote par une modification de l'état de surface du tube; ce qui tend à montrer que ces atomes jouent un rôle dans le mécanisme du laser.

(2)

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe Czerny-Turner à focales dissymétriques, fentes courbes, équipé d'un réseau Bausch et Lomb de 73,25 tr/mm et de 20 cm de large. Soixante raies laser ont été identifiées et étalonnées (tableau I), certaines raies n'ont pu être observées que lorsque le laser fonctionne sans prisme, probablement parce qu'elles sont issues de cascades. Certaines raies faibles sont complètement isolées par le prisme. D'autres, plus intenses, sont sélectionnées par groupes de deux à sept raies au maximum. L'intervalle entre deux raies extrêmes ne dépasse jamais 30 cm^{-1} .



Les raies du système 7-6 observées avec le prisme sont toujours accompagnées de raies plus intenses du système 8-7. L'inversion de population de 7-6 et *a fortiori* de 6-5 doit être renforcée par un effet de cascade provenant des transitions laser issues de niveaux supérieurs. Certaines des raies observées par Patel ⁽³⁾ ne sont pas apparues, sans doute par suite de l'absorption par les raies de la vapeur d'eau atmosphérique présente entre la fenêtre et le miroir.

L'étalonnage a été fait par rapport au spectre de HCl_3 , dont les fréquences sont connues ⁽⁴⁾; une méthode de moindres carrés ⁽⁵⁾ nous a permis d'étalonner l'ensemble des raies à $0,02 \text{ cm}^{-1}$ près. Comme l'avait remarqué Patel ⁽³⁾ les fréquences obtenues ne correspondent pas aux fréquences calculées d'après les constantes de Rank et coll. ⁽⁶⁾. Tout en conservant les constantes rotationnelles de Rank et coll., un calcul de moindres carrés ⁽⁵⁾ nous a permis de déterminer les constantes vibrationnelles suivantes : $\omega_e = 2169,821 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = -13,2925 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e y_e = 0,01108 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e z_e = 4,646 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Elles rendent compte de leurs niveaux expérimentaux à mieux que $0,002 \text{ cm}^{-1}$ et des niveaux laser à $0,02 \text{ cm}^{-1}$, un poids de 8 ayant été donné aux fréquences expé-

(3)

TABLEAU I.

$\nu' \nu$	P 14.	P 15.	P 16.	P 17.	P 18.	P 19.	P 20.	P 21.	P 22.	P 23.	P 24.
6-5.....											○
7-6.....								★	★	★	
8-7.....						★	★	★	★	○	★
9-8.....		★	○		★	★	★	★	★	★	★
10-9.....		★	★	★	○	★		★	★	★	★
11-10.....			★	★	★ ★	★ ★	★	★			
12-11.....	★	★		★ ★	★ ★	★					
13-12.....		★		★	★ ★	★	★				
14-13.....		★		★	★			★	★		
15-14.....	★	★	★		★	★					
16-15.....				★							
17-16.....						★					
18-17.....					○		○				
19-18.....						○					
20-19.....						○					

○ : Raies observées seulement sans prisme.

★ : Raies observées avec ou sans prisme.

★ ★ : Raies de fort coefficient d'amplification $\approx 9,5.10^{-2}$.

riminentales de Rank et coll., beaucoup plus précises que les nôtres; c'est ainsi que pour les bas niveaux vibrationnels notre accord avec Rank et coll. est meilleur que celui de Patel.

Des expériences ont été effectuées en introduisant des pertes connues dans la cavité laser. Dans ce but, une lame de fluorine ou de chlorure de sodium a été insérée dans la cavité. Par rotation de cette lame, on obtient l'extinction totale de la raie laser sur laquelle le prisme est réglé. Connaissant l'angle de la lame par rapport à l'axe optique du laser on en déduit la perte introduite $k_{\max}$. La perte constante k_e introduite par les réflexions sur les miroirs et le passage à travers la fenêtre, la lame extractrice et le prisme a été estimée à $2,5.10^{-2}$ et la longueur de la colonne gazeuse amplificatrice à $l = 1$ m. La perte totale, si l'on suppose les diverses pertes petites par rapport à l'unité, est $k_e + k_{\max}$, c'est la perte limite au-dessus de laquelle le laser ne fonctionne plus. Elle est égale à

$$(1) \quad K = \frac{8\pi^2}{3h} \frac{l}{Q_r} \left(\frac{m}{2\pi k T_r} \right)^{\frac{1}{2}} |R_0^1|^2 \nu' J(N_v e^{-J(J+1)B_r \frac{h\nu'}{kT_r}} - N_v e^{-J(J+1)B_r \frac{h\nu'}{kT_r}})$$

où h et k sont les constantes de Planck et Boltzmann, Q_r la fonction de partition de rotation, T_r la température de rotation ($T_r = 400^\circ K$); ν et J , ν' et J' les nombres quantiques vibrationnel et rotationnel de l'état inférieur et supérieur respectivement, $|R_0^1|^2 \nu'$ le carré de l'élément de matrice vibrationnel de la transition $\nu' - \nu = 1$; B_r la constante rotationnelle et N_v la population en molécules par centimètre cube du niveau ν . Le coefficient d'amplification K atteint $9,5.10^{-2}$.

(1)

Une équation du type (1) a donc été écrite pour chacune des raies laser non affectée par les effets de cascade et d'absorption de Peau. Ce système d'équations permet de déterminer des valeurs absolues moyennes des N_v avec une précision médiocre, mais aussi les rapports N_v/N_0 avec une précision de quelques centièmes. Une valeur moyenne de $N_{12} = 21 \cdot 10^{12}$ mol/cm³ a été déterminée. La courbe Log N_v en fonction de l'énergie G_v du niveau v , montrée sur la figure, permet de se rendre compte : 1° qu'il n'y a pas inversion totale des populations vibrationnelles moyennées sur une longueur de 100 cm, car la courbe présenterait un minimum; 2° que le maximum d'inversion partielle de population, point d'inflexion de la courbe, se trouve vers $v = 12$. Pour comparaison, nous avons porté sur ce graphique les droites Log N_v en fonction de G_v pour des populations vibrationnelles en équilibre de Boltzmann à des températures T_v allant de 10 000 à 40 000°K et ayant même population pour $v = 12$.

Il est prématuré de tirer des conclusions définitives sur le mécanisme du laser N_2 -CO. On peut cependant supposer que la recombinaison des atomes d'azote donne naissance à des molécules d'azote électroniquement excitées, suivant le mécanisme connu de la fluorescence de Lewis Rayleigh. L'énergie électronique de ces molécules se convertirait en énergie de vibration sur les niveaux vibrationnels élevés de CO, ou plus probablement de N_2 . Dans ce dernier cas les niveaux vibrationnels de CO seraient peuplés par transfert vibration-vibration à partir de N_2 . Ce schéma rend assez bien compte des observations décrites dans cette Note et dans la Note précédente (1). Une étude par spectroscopie ultraviolette est en cours pour préciser les états en jeu.

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) F. LEGAY, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 554.

(2) K. M. EVENSON et D. S. BURCH, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 2450.

(3) C. K. N. PATEL, *Appl. Phys. Lett.*, 7, 1965, p. 246.

(4) K. N. RAO, C. J. HUMPHREYS et D. H. RANK, *Wavelength Standards in the Infrared*, Academic Press, 1966.

(5) Programme LSCFWOP de la Coop Control Data.

(6) D. H. RANK, A. G. SAINT-PIERRE et T. A. WIGGINS, *J. Mol. Spectry.*, 18, 1965, p. 418.

(Laboratoire de Photophysique moléculaire,
Groupe de Recherches du C. N. R. S.
associé à la Faculté des Sciences d'Orsay
et Laboratoire des Recherches physiques,
Faculté des Sciences, Laboratoire associé n° 71, Tour 22,
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION	1
 C H A P I T R E I	9 - 65
 A - <u>Résultats théoriques sur les théories des collisions</u> ..	9 - 51
<u>Fig. 1</u> - Schéma de principe du transfert d'énergie vibrationnelle	10
1°) Théories microscopiques	11 - 41
Théorie de S S H, Herzfeld et Litovitz, Cottrell et Mc. Coubrey	11
Equation de Schrödinger	11
Potentiel intermoléculaire	13
Hamiltonien d'interaction	14
Remarque : Comparaison Herzfeld-Cottrell ...	15
Fonctions d'ondes	16
Résolution de l'équation de Schrödinger	17
Moyenne sur les vitesses	19
Probabilité de transition par collision et temps de relaxation V-T	21
Probabilité de désexcitation V-T en fonction de v	21
Temps entre 2 collisions τ_c	22
Temps entre 2 collisions Z_{AB}	22

<u>Fig. 2</u> - Probabilité de désexcitation V-T	
à 400 °K	23
Généralisation à 3 dimensions	24
<u>Table I</u> - Paramètres moléculaires extraits de	
Hirschfelder, Curtiss et Bird	25
Transfert V-V	26
Résonance parfaite	28
Probabilité d'échange V-V	29
Facteur géométrique Z_0	30
<u>Table II</u> - Désexcitation V-T et échange V-V pour	
CO-N ₂ , valeurs calculées d'après Herzfeld	31
Takayanagi et coll.	33
Rapp et coll.	33
Echange V-V résonant	34
Echange V-V quasi-résonant	35
Echange V-V dans CO-N ₂	38
Benson et Berend	39
<u>Fig. 3</u> - Résultats théoriques de Benson et Berend,	
comparaison avec les expériences	41
2°) Théories statistiques	42 - 49
a) Oscillateurs harmoniques	42
Montroll, Oppenheim, Shuler et Weiss	42
Oscillateurs harmoniques d'une seule espèce .	42
Oscillateurs harmoniques de deux espèces dans	
un bain thermique	43

b) Oscillateurs anharmoniques (Treanor, Rich et Rehm, Fisher et Kummier, Bray	44	
Equations fondamentales	45	
Equilibre vibrationnel	48	
3°) Conclusion	50	
<u>Fig. 15</u> - Courbe donnant le paramètre de Treanor de CO en fonction de celui de N ₂	51	
B - <u>Fréquences et Intensités</u>	52	- 65
1°) Généralités	52	- 56
Règle de sélection (rotation)	52	
Energie de vibration	53	
Energie de rotation	53	
<u>Table III</u> - Constantes vibrationnelles et rota- tionnelles de CO	54	
Fréquences des raies	55	
Intensités	55	
2°) Eléments de matrice vibrationnels	57	- 65
Heaps et Herzberg	58	
<u>Table IV</u> - Carrés des éléments de matrices vi- brationnels de CO calculés d'après Heaps et Herzberg	60	
Herman et Shuler	61	
Cashion	62	
Young et Eachus	63	
Toth Hunt et Plyler	64	
Conclusion	64	

<u>Table V</u> - Résultats expérimentaux des mesures d'intensités dans la fondamentale et les harmoniques de CO	65
 C H A P I T R E II "L'Azote activé "	66
<u>Fig. 5</u> - Courbes potentielles de N ₂ d'après Gilmore	68
Titration des atomes d'azote	72
par destruction de NO	72
par formation de HCN	73
discussion	73
<u>Conclusion</u>	75
 C H A P I T R E III	77 - 88
<u>Montage Expérimental</u>	77
a) Principe	77
b) Description	80
Excitation des gaz	80
<u>Fig. 6</u> - Schéma d'une cavité H.F.	78
Cuves d'observation	
<u>Fig. 7</u> - Cuve d'observation de type 1	79
<u>Fig. 8</u> - Cuve d'observation de type 2	81
<u>Fig. 9</u> - Dispositif pour limiter l'auto-absorption ...	81
Spectromètre	83

<u>Fig. 10</u> - Schéma optique	84
Détecteur	85
Amplification	85
Etalonnage de l'énergie	86
Gaz	86
<u>Fig. 11</u> - Schéma du montage expérimental	87
c) Aspect du phénomène	88
 C H A P I T R E IV "Résultats et Discussions"	89
 A) <u>Résultats expérimentaux dans la région de la bande</u>	
<u>fondamentale</u>	89
1°) Mesures des intensités	89
<u>Fig. 12</u> - Spectre de vibroluminescence de CO	90
2°) Distribution des populations rotationnelles	91
<u>Fig. 13</u> - Courbes de rotation en l'absence	
d'auto-absorption	93
3°) Auto-absorption	94
a) Coefficient d'absorption	94
b) Correction d'auto-absorption	97
<u>Fig. 14</u> - Schéma de principe pour le calcul de	
l'auto-absorption	98
<u>Fig. 15</u> - Courbes de rotation en présence d'auto-	
absorption et après correction	99
4°) Distribution des populations vibrationnelles	100

a) Evaluation de $\text{Log } n_v$, d'après les expériences	100
b) Résultats expérimentaux	101
<u>Fig. 16</u> - Distribution des populations vibrationnelles	102
<u>Table VI</u> - Paramètres vibrationnels dans les diverses conditions expérimentales	103
c) Comparaison expériences-théorie :	
d) Conclusion :	
<u>Fig.17</u> - Température de Boltzmann réarrangée en fonction de la pression partielle de CO (Fisher et Kummler)	106
5°) Transfert d'énergie vibrationnelle	108
a) Expériences en fonction du temps	108
<u>Fig. 18</u> - Nombre de quanta vibrationnels par molécule de CO (exp. G)	109
<u>Fig. 19</u> - Nombre de quanta vibrationnels par molécule de CO (exp. H, I et J)	110
<u>Table VII</u> - Constante de transfert vibrationnel, constante de désexcitation et nombre total de quanta (exp. G, H, I, et J)	111
b) Calcul des constantes de transfert	113
Transfert V-V sans désexcitation	113
Simplifications	116
Transfert V-V avec désexcitation	116
c) Mécanisme possible de la désexcitation	118

<u>Table VIII</u> - Estimation du rapport p_{CN}/p_{CO}	121
d) Conclusion	122
<u>Table IX</u> - Constante de transfert vibrationnel et probabilité de transition	123
B - <u>Résultats expérimentaux dans la région de la première</u> <u>harmonique - Interprétation</u>	124
Mesure des intensités	124 - 129
<u>Table X</u> - Valeurs théoriques et expérimentales des carrés des éléments de matrice vibrationnels de CO	125
C H A P I T R E V "Conclusion"	130 - 134
REFERENCES	135 - 139
APPENDICE "Lasers Moléculaires"	A 1 - A 18
"Sur les possibilités de réalisation d'un maser optique en utilisant l'énergie de vibration des gaz excités par l'azote activé." François LEGAY et Mme Nicole LEGAY-SOMMAIRE	A 1 - A 4
"Réalisation d'un laser utilisant l'énergie de vibration des gaz excités par l'azote activé (CO, CO ₂ , et N ₂ O)." Mme Nicole LEGAY-SOMMAIRE, Lucien HENRY, et François LEGAY.	A 5 - A 8

"Mise en évidence de 85 oscillations laser nouvelles sur
trois transitions vibrationnelles de l'anhydride carbo-
nique."

Charles FRAPARD, Pierre LAURES, Maurice ROULOT,

Xavier ZIEGLER, Nicole LEGAY-SOMMAIRE A 9 - A 12

"Interpretation and mechanism of the $\text{CS}_2\text{-N}_2$ laser"

Nicole LEGAY-SOMMAIRE A 13 - A 14

"Etude du laser à CO-N_2 : Sélection des raies, évaluation
de l'amplification et des populations vibrationnelles."

François LEGAY, Nicole LEGAY-SOMMAIRE, et Guy TAIEB A 15 - A 18

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le ...19 Mai..... 19 70.

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc. ZAMANSKY

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Robert MALLET

